

# **Konzepte zur ionischen Modifizierung von Brombutylkautschuk mit polyionischen Flüssigkeiten zur Herstellung von selbstheilenden Materialien**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

M.Sc. Marcus Suckow

geboren am 06.07.1987 in Hoyerswerda

Eingereicht am 04.10.2016

Die Dissertation wurde in der Zeit von 01/2013 bis 09/2016  
im Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt



**Gutachter:**

Prof. Dr. Brigitte Voit

Prof. Dr. Alexander Kaiser

Verteidigt am 16.12.2016





*„Wir müssen unbedingt Raum für Zweifel lassen, sonst gibt es keinen Fortschritt, kein Dazulernen. Man kann nichts Neues herausfinden, wenn man nicht vorher eine Frage stellt. Und um zu fragen, bedarf es des Zweifelns.“*

*Richard P. Feynman*

*(The Pleasure of Finding Things Out: The Best Short Works of Richard P. Feynman, 2001)*



# Danksagung

Ich möchte mich bei Frau Prof. Dr. B. Voit und Herrn Dr. F. Böhme für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses sehr interessanten und anspruchsvollen Themas und die wissenschaftliche Betreuung bedanken. Speziell Herrn Dr. F. Böhme bin ich für die vielen konstruktiven Gespräche, Anregungen und Denkanstöße sowie für das stets offene Ohr und die unermüdliche Unterstützung dankbar.

Herr Prof. Dr. A. Kaiser möchte ich für die Einwilligung zum kooperativen Promotionsverfahren seitens der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (ehemals Hochschule Lausitz (FH)) und für die Begutachtung meiner Arbeit danken.

Ohne eine Analytik und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen und Materialien wäre diese Arbeit nicht zu Stande gekommen. Daher geht mein Dank an Frau L. Häußler und Frau K. Arnold für DSC- und TGA-Untersuchungen, an Herrn H. Scheibner für die Durchführung der Zugtests, an Herrn Dr. H. Komber für die Unterstützung bei der NMR-Spektroskopie, an Frau Dr. K. Sahre für die Durchführung der MALDI-TOF-Experimente sowie an Frau P. Treppe für SEC-Messungen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. D. Basu für die Anleitung und die Einarbeitung im Elastomertechnikum, für die gemeinsame Durchführung zahlreicher Kautschukmischungen und für die vielen netten und aufmunternden Gespräche bedanken. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der Elastomer-Gruppe bedanken, die mir den selbstständigen Umgang mit den Geräten zur Kautschukverarbeitung erlaubten und mir hilfreiche Tipps und Anregungen gaben.

Ein speziellen Dank gilt auch meinem Kollegen Herrn S. Stein für die gemeinsame Entwicklung von SCHnIfTE, sowie an Herrn V. Körber und Herrn E. Grohmann für die technische Umsetzung unserer Idee.

Bei meinen Masterranden Frau M. Roy und Herrn A. Sallat möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und für die gewonnenen Erkenntnisse, auf die ich in dieser Arbeit aufbauen konnte, bedanken.

Ferner gilt mein Dank der gesamten Abteilung Polymerstrukturen, insbesondere der L101-Konnection, für das hervorragende Arbeitsklima und die Möglichkeit zur erfolgreichen Bearbeitung meiner Promotion sowie für die vielen schönen und erinnerungswürdigen Momente.

Ein Dank geht auch an meine Eltern für die Unterstützung und die Lehren für mein Leben, sowie an meine gesamte Familie (und hier sei die Familie meiner Freundin explizit mit eingeschlossen) und meine Freunde für den Beistand während dieser Zeit.

Schließlich und keineswegs zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Nicole für die unermüdliche Unterstützung und den Rückhalt bedanken. Auch wenn ich deine Nerven und Geduld oft auf die Probe gestellt habe, fandst du stets die richtigen Worte um mich zu beruhigen und zu motivieren. Vielen Dank dafür!



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung, Motivation und Zielstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil .....</b>	<b>6</b>
2.1 Selbstheilung und selbstheilende Materialien .....	6
2.1.1 Prinzipien der Selbstheilung für Polymere und Composite.....	7
2.1.1.1 Extrinsische Selbstheilungssysteme .....	7
2.1.1.2 Intrinsische Selbstheilungssysteme .....	10
2.2 Ionische und polyionische Flüssigkeiten .....	25
2.3 Butylkautschuk .....	28
2.3.1 Halobutylkautschuk.....	29
2.3.1.1 NMR-spektroskopische Aufklärung der Struktur von Brombutylkautschuk .....	30
2.3.1.2 Ionische Modifizierung von Brombutylkautschuk .....	32
<b>3 Ergebnisse und Auswertung .....</b>	<b>35</b>
3.1 Charakterisierung des Brombutylkautschuks.....	37
3.1.1 Struktur und Eigenschaften des BIIR .....	37
3.1.2 Thermisches Verhalten des BIIR .....	39
3.1.3 Mechanisches Verhalten des BIIR .....	40
3.1.4 Zusammenfassung.....	43
3.2 Synthese und Charakterisierung der Polyionischen Flüssigkeiten .....	44
3.2.1 A-Serie: Polyionische Flüssigkeiten basierend auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) .....	44
3.2.1.1 Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeiten .....	49
3.2.1.2 Anionenaustausch der polyionischen Flüssigkeiten und dessen Einfluss auf die Eigenschaften .....	50
3.2.1.3 Zusammenfassung .....	52
3.2.2 B-Serie: Polyionische Flüssigkeiten basierend auf Polyvinylimidazol .....	54
3.2.2.1 Zusammenfassung .....	57
3.2.3 C-Serie: polyionische Flüssigkeiten basierend auf 1-Halogenalkylimidazol .....	58
3.2.3.1 Synthese von 1-Halogenalkylimidazol .....	58
3.2.3.2 Synthese der polyionischen Flüssigkeiten basierend auf 1-Halogenalkylimidazol .....	60
3.2.3.3 Zusammenfassung .....	70
3.3 Konzepte zur Selbstheilung in Brombutylkautschuk.....	71
3.3.1 Konzept 1: Selbstheilung durch reaktives Blenden von Brombutylkautschuk mit polyionischen Flüssigkeiten .....	71
3.3.1.1 Untersuchungen der Mischungen am Vulkameter.....	72
3.3.1.2 Probenvorbereitung und Charakterisierung der Mischungen .....	74
3.3.1.3 Untersuchungen zur Selbstheilung.....	80
3.3.1.4 Zusammenfassung .....	83
3.3.2 Konzept 2: Selbstheilung durch Pfropfung von polyionischen Flüssigkeiten an Brombutylkautschuk ..	85
3.3.2.1 Herstellung und Charakterisierung der Mischungen nach Konzept 2 .....	86
3.3.2.2 Thermisches Verhalten.....	92
3.3.2.3 Mechanisches Verhalten .....	93
3.3.2.4 Untersuchung der Selbstheilung des modifizierten BIIR nach Konzept 2.....	98
3.3.2.5 Zusammenfassung .....	99

3.3.3	Konzept 3: Selbstheilung durch nichtreaktives Blenden von ionisch modifiziertem Brombutylkautschuk mit polyionischen Flüssigkeiten .....	101
3.3.3.1	Ionische Modifizierung des Brombutylkautschuks mit Alkylimidazolen.....	101
3.3.3.2	Mischungen ionisch modifizierter Brombutylkautschuke mit polyionischen Flüssigkeiten .....	109
3.3.3.3	Untersuchung der Selbstheilung .....	111
3.3.3.4	Zusammenfassung.....	114
3.3.4	Vergleich der nach den Konzepten 1-3 modifizierten Brombutylkautschuke.....	116
3.3.4.1	Mechanische Eigenschaften .....	116
3.3.4.2	Vergleich des Selbstheilungspotentials .....	117
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>120</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>125</b>
5.1	Verwendete Chemikalien .....	125
5.2	Polymeranaloge Umsetzungen von Poly(butadien-alt-maleinsäureanhydrid).....	126
5.2.1	Polymeranaloge Umsetzung von Poly(butadiene-alt-maleinsäureanhydrid) mit 1-(3-Aminopropyl)imidazol und Hexylamin .....	126
5.2.2	Alkylierung der mit Imidazol modifizierten Poly(butadiene-alt-1-N-propylimidazolmaleinsäureimide) mit Alkylbromiden.....	127
5.2.3	Anionenaustausch der unter 5.2.2 hergestellten polyionischen Flüssigkeiten .....	127
5.3	Synthese von Polyvinylimidazol und deren polymeranaloge Umsetzung .....	128
5.3.1	Freie radikalische Polymerisation von Vinylimidazol .....	128
5.3.2	Alkylierung von Polyvinylimidazol mit Alkylbromiden .....	128
5.4	Synthese von polyionischen Flüssigkeiten über Halogenhexylimidazole .....	129
5.4.1	Monomersynthese von 1-(6-Chlorhexyl)imidazol und 1-(6-Bromhexyl)imidazol .....	129
5.4.2	Polymerisation von 1-(6-Chlorhexyl)imidazol und 1-(6-Bromhexyl)imidazol .....	129
5.5	Synthese von Alkylimidazol .....	130
5.5.1	Synthese von Hexyl- und Nonylimidazol .....	130
5.6	Umsetzung von Brombutylruber mit Imidazolverbindungen .....	131
5.6.1	Reaktion der Alkylimidazole mit Brombutylkautschuk in Lösung .....	131
5.6.2	Mischungen von Brombutylkautschuk mit Alkylimidazolen und polyionischen Flüssigkeiten am Laborkneter .....	131
5.6.3	Reaktion mit Brombutylkautschuk durch Formpressen der Vormischungen .....	133
5.6.4	Durchführung der Experimente zur Selbstheilung .....	133
5.6.5	Kovalente Vernetzung des Brombutylkautschuks mit Schwefel .....	135
5.7	Analytische Messmethoden und Parameter.....	135
	<b>Verzeichnisse.....</b>	<b>XIII</b>
	<b>Literaturangaben .....</b>	<b>XXI</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>XXXI</b>
	<b>Publikationen .....</b>	<b>XLIII</b>

## Abkürzungen und Symbole

ABP	4-Aminobenzophenon
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
BBP	4-Brombenzophenon
BI	1-Butylimidazol
BIIR	Brombutylkautschuk
BIMS	bromierter Isobutylene-co-p-methylstyren Kautschuk
CIIR	Chlorbutylkautschuk
DCM	Dichlormethan
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EHM	Eisenberg-Hird-Moore Model
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot (Fourier transform infrared)
HGF	Hohlglasfasern
HI	1-Hexylimidazol
IF	ionische Flüssigkeit
LCCP	lebende Carbokationische Polymerisation
MALDI-TOF-MS	matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation mit Flugzeitmassen-spektrometer-Detektion (time of flight)
MI	Methylimidazol
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NI	1-Nonylimidazol
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEB	Poly(ethylene-butylene)
PEI	Polyethylenimin
PIF	polyionische Flüssigkeit

PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PVC	Poly(vinylchlorid)
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (Small-angle X-ray scattering)
GPC	Gelpermeationschromatografie (Size Exclusion Chromatography)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMPT	Trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat)
UV	Ultraviolettstrahlung



# 1 Einleitung, Motivation und Zielstellung

Seit der Entdeckung von Polymeren sind diese aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Deren einfache und kostengünstige Herstellung und Verarbeitung im Vergleich zu anderen Materialien wie Holz, Glas oder Keramik führte dazu, dass Polymere in allen Nischen Anwendung finden. Jedoch wird ihnen mit der Reduzierung zum Massenprodukt nicht immer genug Wertschätzung entgegengebracht. Längst führte die Weiterentwicklung der Polymere zu spezialisierten Produkten in hochsensiblen Anwendungsbereichen. Die gute chemische Zugänglichkeit der Grundeinheiten und die Möglichkeit diese für bestimmte Aufgabenfelder mit zugeschnittenen Eigenschaften zu modifizieren sind Gründe für deren Fortschritt. Dabei werden sogenannte Funktions-, Hochleistungs- und Spezialpolymerwerkstoffe in den unterschiedlichsten Bereichen wie z.B.: in Flugzeugen, in der Kommunikationstechnik, der Mikroelektronik und in der Reifenindustrie eingesetzt.

Die Anforderungen an diese Materialien sind besonders hoch, da ein Versagen in den sensiblen Einsatzgebieten der Polymere zu großen Schäden führen kann. Wie schwerwiegend die Folgen sein können, zeigte zum Beispiel das Versagen von einfachen Dichtungsringen bei der Challenger-Katastrophe im Jahr 1986.[1][2] Die Dichtungsringe verloren aufgrund niedriger Temperaturen in der Nacht vor dem Start ihre Elastizität, woraufhin sie die nach dem Abheben herrschenden starken Druck- und Hitzebelastungen nicht mehr standhalten konnten. Dadurch verursachten austretende Verbrennungsgase eine Beschädigung der Raumfähre, was anschließend zur Zerstörung der Rakete und zum Tod der Besatzung führte. Als Folge dessen, wurde zwei Jahre lang kein Shuttle mehr gestartet. In einem anderen Beispiel kam es zum Versagen von Reifen im Zuge des „Firestone Case“.[3] Die von Firestone entwickelten Reifen für den Ford Explorer platzten bei hohen Geschwindigkeiten, was zu Unfällen mit Todesopfern führte.

Anhand dieser Beispiele wird deutlich, dass die Entwicklung zur Verbesserung von Materialien noch nicht beendet ist. Eine elegante Variante zur Erhöhung der Langlebigkeit und Belastbarkeit von Materialien bietet die Implementierung von selbstheilenden Eigenschaften. Der Ursprung dieser Idee ist in der Biologie und in der Fähigkeit von Organismen, Wunden selbst zu reparieren, zu finden. Wie so häufig stand zur Aufgabe Systeme aus der Natur auf synthetische Materialien zu adaptieren. Ein großer Komplex der Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet beschäftigt sich mit extrinsischen Selbstheilungssystemen. Dabei werden Kapseln oder Röhren bzw. Kapillaren mit Heilungsagenzien befüllt und in die Matrix eingearbeitet.[4][5] Bei Auftreten von Rissen oder Fehlstellen brechen die Kapseln auf und die Monomere polymerisieren unter Verschluss der Schädigung aus. Eine andere Methode ist die Verwendung von intrinsischen Selbstheilungssystemen. In diesen Fällen befinden sich die relevanten Einheiten gebunden im Polymerrückgrat. Dann können über reversible Vernetzungsreaktionen, wie z.B. die Diels-Alder-Retro-Diels-Alder-Reaktion, [6] die beschädigten Stellen wieder geschlossen werden. In vielen Fällen benötigt die Heilungsreaktion eine thermische Induzierung. Neben den reversiblen kovalenten Vernetzungssystemen existieren noch die nichtkovalenten Vernetzungen über Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Wechselwirkungen. Leibler et al. [7] leisteten Pionierarbeit auf diesem Gebiet. Die Autoren verwendeten funktionalisierte Fettsäuren zur

Synthese von supramolekularen elastischen Materialien. Dabei erfolgte die Vernetzung der niedermolekularen Verbindungen ausschließlich über Wasserstoffbrückenbindungen. Das Material zeigte nach dem Durchtrennen schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur Selbstheilung (siehe Abbildung 1)

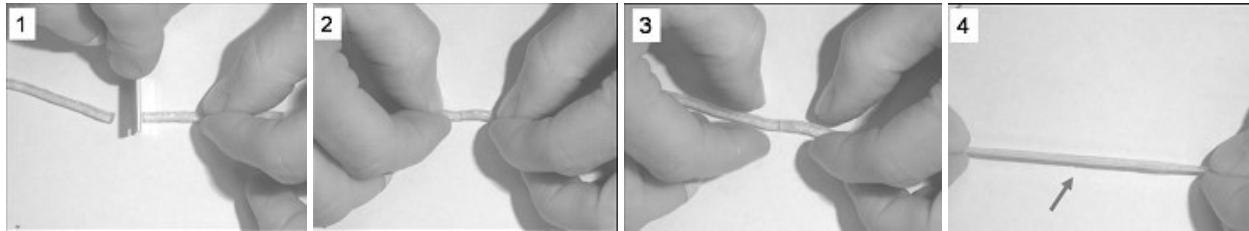


Abbildung 1: Selbstheilung bei Raumtemperatur bei den von Leibler et al. synthetisierten supramolekularen Verbindungen über Wasserstoffbrückenbindungen. [8]

Neben der Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen zur reversiblen Vernetzung können auch die Wechselwirkungen zwischen ionischen Gruppen ausgenutzt werden. Das erste kommerzielle Produkt aus diesem Bereich stammt von Kalista et al. [9]–[11] und wird von der Firma DuPont unter dem Namen Surlyn® vertrieben. Deren Copolymere aus Ethylen und dem Salz der Methacrylsäure zeigen Selbstheilung nach Beschuss mit Projektilen. Dies zeigt, dass die ionischen Wechselwirkungen ein großes Potential für die Entwicklung von selbstheilenden Materialien aufweisen.

Auf dem Gebiet der Elastomerwerkstoffe waren zu Beginn der Arbeiten nur wenige Beispiele bekannt, welche die intrinsische Selbstheilung zum Gegenstand hatten. Dabei handelte es sich zumeist, wie z.B. bei Leibler et al. [7], um neue Systeme, die speziell für den Zweck der Selbstheilung entwickelt wurden. Ernstzunehmende Entwicklungen selbstheilender Elastomere auf Basis etablierter technischer Kautschuken waren hingegen nicht bekannt. Mit Brombutylkautschuk (BIIR) steht ein reaktiver Synthesekautschuk zur Verfügung, bei dem durch Umsetzung mit einer Reihe nukleophiler Verbindungen ionische Strukturen erzeugt werden können [12]–[14]. Erste Untersuchungen in der Arbeitsgruppe deuten darauf hin, dass Wechselwirkungen derartiger ionischer Gruppen für Selbstheilungseffekte ausgenutzt werden könnten. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Potential von ionisch modifiziertem BIIR in Hinblick auf die Entwicklung eines selbstheilenden Elastomers weiter ausgelotet werden. Hierzu wurde insbesondere auf die Verwendung polyionischer Flüssigkeiten (PIF) als ionische Komponente in BIIR orientiert.

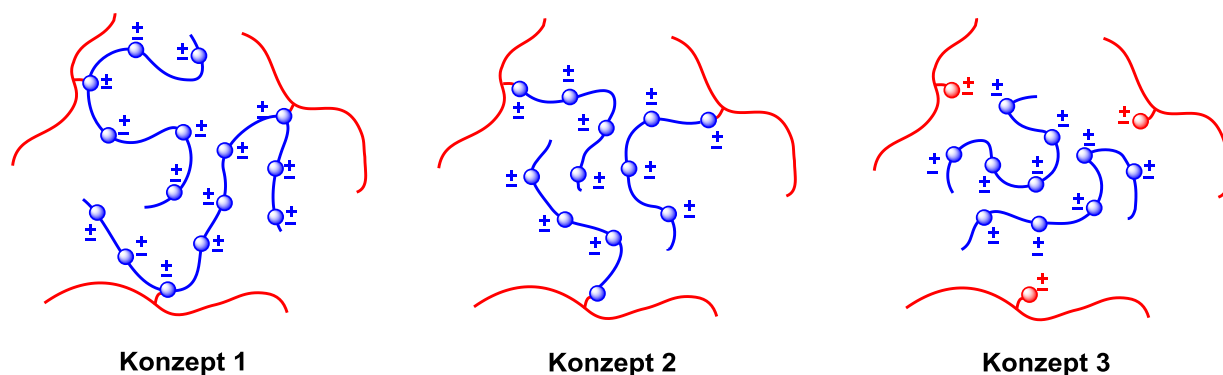
PIF sind in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus akademischer und angewandter Forschung gerückt. Diese Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine hohe Anzahl an ionischen Gruppen besitzen (meist an jeder Wiederholeinheit), welche reversible Wechselwirkungen eingehen können. Deshalb scheinen sie ideal für die Verwendung in selbstheilenden Materialien. Weiterhin sind PIF umweltfreundlich, ionisch leitfähig und thermisch stabil, wodurch sie auch bei hohen Temperaturen verarbeitet werden können.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer selbstheilender Materialien basierend auf Brombutylkautschuk. Dafür sollen die ionischen Gruppen von PIF für eine reversible physikalische Vernetzung ausgenutzt werden. Durch die Verwendung von PIF stehen eine Vielzahl an ionischen Gruppen für reversible Wechselwirkungen zur Verfügung, die den neuen Materialien eine hohe

mechanische Stabilität und selbstheilende Eigenschaften geben sollen. Darüber hinaus soll das Verständnis zur Bildung ionischer Cluster und deren Einfluss auf Selbstheilungseffekte erhöht werden.

Dafür sollen im Rahmen dieser Arbeit PIF als Blendkomponente zur Modifizierung des kommerziell erhältlichen Elastomers Brombutylkautschuk (BIIR) synthetisiert werden, die für eine reversible Vernetzung über die Bildung von ionischen Cluster dienen sollen. BIIR ist ein Copolymer aus Isobutylen und Isopren, bei dem ein Teil der Isopreneinheiten bromiert ist. Dadurch besitzt der BIIR reaktive Gruppen, die für eine nukleophile Substitutionsreaktion zugänglich sind. Diese Struktureinheiten sollen für die Modifizierung des BIIR mit PIF ausgenutzt werden.

Weil die Selbstheilung im großen Maße von der Mobilität der reversibel wechselwirkenden Gruppen abhängig ist, werden drei verschiedene Konzepte (siehe Abbildung 2) untersucht, in denen die ionischen Gruppen unterschiedlich stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind. Zum einen soll der BIIR reaktiv mit PIF geblendet werden, sodass sowohl kovalente als auch nichtkovalente Vernetzungen erfolgen (Konzept 1). Nach diesem Konzept ist die Mobilität der ionischen Gruppen stark begrenzt. In einem weiteren Konzept sollen die PIF einseitig an den BIIR gepfropft werden (Konzept 2). Dadurch wird eine kovalente Vernetzung vermieden und die Beweglichkeit der PIF nur leicht eingeschränkt. Weiterhin soll nach Konzept 3 ein nichtreaktives Blenden mit PIF erfolgen, wodurch die freie Beweglichkeit der PIF-Phase gewährleistet ist. Dafür soll der BIIR zunächst mit niedermolekularen Alkylimidazolen ionisch modifiziert werden. Dadurch sollen alle reaktiven Stellen im BIIR blockiert und die Kompatibilität mit der PIF erhöht werden. Solch eine Modifizierung wurde in der Arbeitsgruppe bereits im Rahmen einer Masterarbeit [15] untersucht und zeigte vielversprechende Ergebnisse. Jedoch ist nach dieser Methode nur eine geringe Anzahl an ionischen Gruppen vorhanden, welche durch das Blenden mit PIF erheblich gesteigert werden kann.



**Abbildung 2: Schematische Darstellung der drei Konzepte zur ionischen Modifizierung von Brombutylkautschuk. (Rot: BIIR; Blau: Polyionische Flüssigkeit; blaue/rote Punkte: Ionische Gruppen)**

Die Modifizierung des BIIR mit PIF und die daraus folgende reversible Vernetzung über ionische Gruppen sollen dem Material selbstheilende Eigenschaften verleihen. Die Verwendung von BIIR ist aufgrund seines breiten Anwendungsprofils, wie z.B.: als Innerliner im Reifen, als Stopfen und für Handschuhe in der Medizin oder für Dichtungen, besonders interessant. Durch die Einführung von selbstheilenden Eigenschaften können Mikro- und Makrorisse geschlossen und die Lebensdauer erhöht werden.

Aus der oben genannten Zielstellung ergeben sich im Rahmen dieser Arbeit folgende konkrete Aufgabenstellungen:

### 1. Synthese und Charakterisierung von polyionischen Flüssigkeiten.

Ziel ist es, PIF zu synthetisieren, welche als ionische Komponente für Mischungen nach den drei angegebenen Konzepten verwendet werden können. Dabei sollen PIF basierend auf drei verschiedenen Ausgangsstoffen synthetisiert werden (siehe Abbildung 3). Die Polymere der A- und B-Serie sollen durch polymeranaloge Umsetzungen von Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) bzw. Polyvinylimidazol synthetisiert werden, während die PIF der C-Serie über eine gerichtete Polymerisation geeigneter Monomere *in situ* (in Gegenwart von BIIR) hergestellt werden.

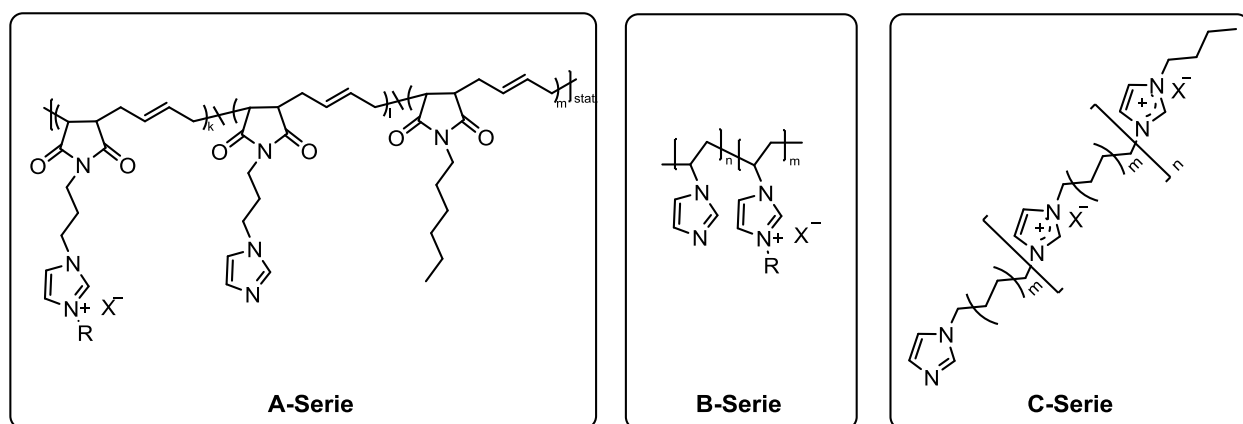


Abbildung 3: Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit anvisierten polyionischen Flüssigkeiten. A-Serie basierend auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid), B-Serien basierend auf Polyvinylimidazol, C-Serie basierend auf 1-Halogenalkylimidazol.

Die Charakterisierung der erhaltenen Polymere soll mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, sowie DSC- und TGA-Untersuchungen erfolgen. Weiterhin werden SEC und MALDI-TOF-MS zur Untersuchung herangezogen.

### 2. Herstellung von Blends aus BIIR und den nach den jeweiligen Konzepten hergestellten PIF

Für das reaktive Blenden nach Konzept 1 sollen die PIF der A- und B-Serie herangezogen werden. Dabei besteht die Absicht einer kovalente Verknüpfung zwischen den PIF und dem BIIR über noch nicht umgesetzte Imidazoleinheiten. Dadurch soll eine kovalente und nichtkovalente Vernetzung über die PIF erreicht werden, die die mechanische Stabilität des Materials erhöhen sollen. Eine einseitige Pfropfung von PIF nach Konzept 2 soll mit den Polymeren der C-Serie erfolgen. Für das nichtreaktive Blenden nach Konzept 3 sind ebenfalls die PIF der A- und B-Serie vorgesehen. Um Reaktionen mit den Br-Gruppen im BIIR zu vermeiden, sind diese vorher quantitativ mit niedermolekularen Verbindungen umzusetzen. Dafür ist eine Methodenentwicklung für das optimale Blenden mit den jeweiligen PIF erforderlich.

### *3. Chemische und mechanische Charakterisierung der Blendmaterialien*

Die hergestellten Blendmaterialien sollen dann chemisch mittels NMR-Spektroskopie (nur für Konzept 2 und 3), Quellungsexperimente (nur für Konzept 1), thermisch mittels DSC/TGA und mechanisch mittels Rheologie, DMA und mit Zug-Dehnungsexperimenten charakterisiert werden.

### *4. Testen der Selbstheilungseigenschaften*

Schließlich bestand die Aufgabe in der Testung der Selbstheilungseigenschaften. Dafür sollen normierte Probekörper zerschnitten und unter definierten Bedingungen wieder zusammengebracht und die Heilungsfähigkeit anhand von Zug-Dehnungsexperimenten an den geheilten Probekörpern bewertet werden. Für die Durchführung der Heilungsexperimente müssen Bedingungen ermittelt werden, unter denen reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können.

### *5. Vergleich und Bewertung der Eigenschaften der nach den unterschiedlichen Konzepten hergestellten Mischungen*

Anhand eines abschließenden Vergleichs der Eigenschaften der hergestellten Mischungen untereinander und mit den in der Literatur beschriebenen Beispielen soll eine kritische Bewertung der erreichten Ergebnisse vorgenommen werden.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Selbstheilung und selbstheilende Materialien

Die Selbstheilung wird im Duden als „ohne medizinische Behandlung erfolgende Heilung“ definiert. [16] Anhand dieser Definition lässt sich erkennen, dass dieser Begriff vorrangig aus der Natur bzw. Biologie bekannt ist. Es wird in Bezug auf Selbstheilung meist von einem lebendigen System ausgegangen, welches durch Millionen von Jahren der Evolution die Fähigkeit erworben hat Wunden und Schäden des Organismus, sei dieser nun tierisch oder pflanzlich, selbstständig zu reparieren bzw. zu heilen.

Seit Anbeginn der menschlichen Entwicklung wurde die Natur als Vorbild und Inspiration herangezogen. Die Entwicklung immer neuer Materialien als Grundwerkstoffe für die verschiedensten Anwendungsgebiete wurde dadurch vorangetrieben. Die ersten Bauwerke, die die Jahrhunderte überlebten und damit deren Schöpfer zur Berühmtheit verholfen, wurden vor rund 2000 Jahre erbaut. Dabei war es den Römern bei dem Bau des Kolosseums, des Pantheon und vielen anderen Bauwerken nicht bewusst, dass sie das erste selbstheilende Material entwickelt haben, den „Opus caementitium“. [17] Ohne deren Entwicklung würden ihre Bauwerke längst dem Zerfall erliegen. Die bei dem Auftreten der Heilung des Materials ablaufende Reaktion ist die sogenannte Calcinierung. [18] Dabei werden die im Beton gebundenen alkalischen Rückstände durch eindringendes Wasser herausgelöst und bei Kontakt mit  $\text{CO}_2$  aus der Luft zu Calciumcarbonat umgesetzt (Schema 1). Dadurch werden auftretende Risse und Bruchstellen wieder verschlossen. [19]

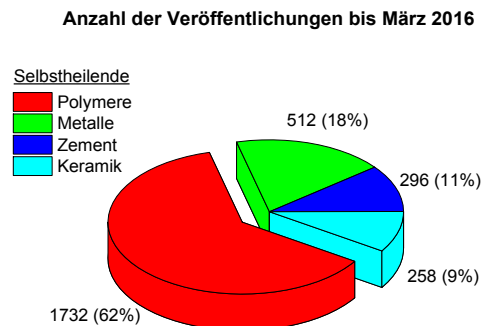
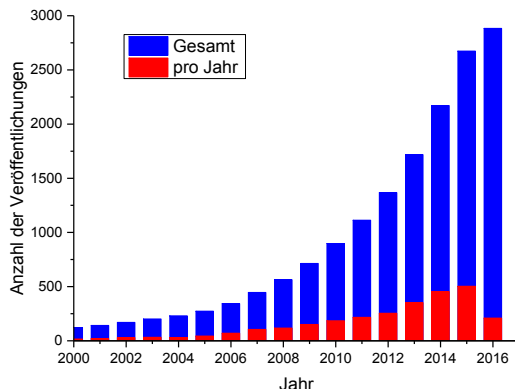
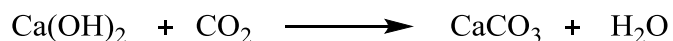


Abbildung 4: Entwicklung der Zahl der Veröffentlichungen zu dem Konzept: „self-healing materials“ seit 2000 (links) und Darstellung der Gesamtzahl der Veröffentlichungen der Konzepte „self-healing Polymers“, „self-healing metals“, „self-healing concrete“ und „self-healing ceramics“ bis 2016 (rechts). [Quelle: SciFinder vom 13.05.2016]

Erst Ende des 20. Jahrhunderts rückte das Thema selbstheilende Materialien in den Fokus der Wissenschaft und ist im heutigen 21. Jahrhundert ein anerkanntes und weit verbreitetes Forschungsgebiet. In Abbildung 4 (links) ist die Entwicklung der Publikationszahlen zum Thema „self-healing materials“ aufgezeigt. Zu beobachten ist ein stetiger Anstieg der Publikationszahlen, sowohl insgesamt als auch pro Jahr betrachtet.



Schema 1: Calcinierungsreaktion im „Opus caementitium“[18]

Im Fokus der Untersuchungen für selbstheilende Materialien sind Polymere und Komposite, Keramiken, Metalle und Zement. In Abbildung 4 (rechts) ist die Gesamtzahl der Veröffentlichungen bis zum März 2016 zur Selbstheilung für verschiedene Materialien dargestellt. Selbstheilende Polymere weisen die mit Abstand meisten Veröffentlichungen auf. Die Heilungssysteme für diese Materialien sind dabei so unterschiedlich, wie deren Anwendungsgebiet. Die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien sind dabei von entscheidender Bedeutung für eine mögliche Implementierung von selbstheilenden Eigenschaften.

In den folgenden Abschnitten werden Konzepte und Beispiele für die Selbstheilung in Polymere und Kompositen näher erläutert.

### 2.1.1 Prinzipien der Selbstheilung für Polymere und Komposite

Das Forschungsgebiet selbstheilende Polymere und Komposite weist mit den meisten Veröffentlichungen im Bereich der selbstheilenden Materialien einen besonderen Stellenwert auf. Dabei spielt auch die Vielseitigkeit der Zusammensetzung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten eine große Rolle, weshalb dieses Gebiet das Interesse der Wissenschaftler auf sich gezogen hat. Durch dieses Zusammenspiel haben sich im Laufe der Forschung verschiedene Grundkonzepte zum Erreichen der Selbstheilung entwickelt. Eine mögliche Untergliederung erlaubt die Aufteilung in extrinsische und intrinsische Heilungskonzepte.[20] Diese Art der Unterteilung lässt sich aber auch auf andere selbstheilende Materialien wie z.B. Zement anwenden. Zu den extrinsischen Heilungskonzepten zählen zum Beispiel die vaskulären Systeme und die kapselbasierten Systeme. Die intrinsischen Heilungskonzepte lassen sich wiederum in kovalente und nicht kovalente Systeme untergliedern, wobei letzteres auch noch in ionische und physikalische Wechselwirkungen unterteilt werden kann. Die erwähnten Konzepte werden in den folgenden Abschnitten ausführlich dargelegt, wobei ein großer Wert auf die intrinsischen Heilungskonzepte gelegt wird, da diese Bestandteil dieser Arbeit sind.

#### 2.1.1.1 Extrinsische Selbstheilungssysteme

Extrinsische Selbstheilungssysteme können in kapselbasierte und vaskuläre Systeme unterteilt werden. Dabei besitzt jedes System seine individuellen Anforderungen und Vorteile.

##### Kapselbasierte Systeme

Bei kapselbasierten Systemen werden Kapseln, welche mit Heilungsreagenzien gefüllt sind, in das Polymer eingeschlossen. Zusätzlich wird der für die Polymerisation des Reagenzes notwendige Katalysator ebenfalls in das Polymer gemischt. In Abbildung 5 ist das Prinzip der Selbstheilung in

kapselbasierten Systemen dargestellt. Die in das Polymer eingebettete Kapsel wird durch Beschädigung des Materials aufgebrochen (a). Dadurch füllt das in ihr eingeschlossene Reagenz den entstandenen Riss auf und kommt mit dem Katalysator in Kontakt (b). Dieser katalysiert die Polymerisation des Heilungsreagenzes, wodurch der Riss verschlossen wird (c). [21][22][4]

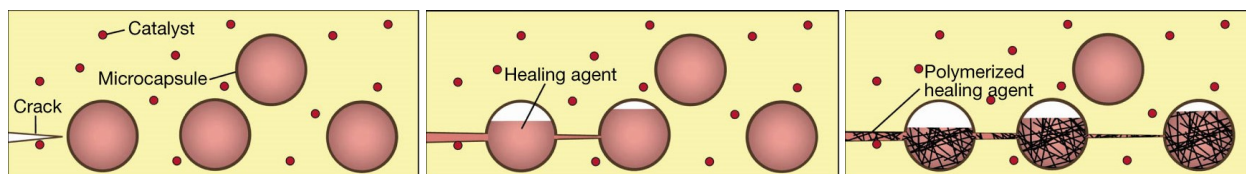


Abbildung 5: Prinzip der Selbstheilung in kapselbasierten Systemen. Der Riss wird durch die katalysierte Polymerisation des durch die Beschädigung der Kapsel austretenden Heilungsreagenzes geschlossen. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [23], copyright (2000).

Die Entwicklung solcher Systeme benötigt mindestens 2 elementare Schritte. Zunächst muss das Heilungsreagenz in eine Kapsel eingeschlossen werden und anschließend müssen die Kapseln in das Polymer eingebracht werden, ohne die Materialeigenschaften zu verändern. Für die Einkapselung der Heilungsreagenzien existieren verschiedene Techniken. Dabei geschieht dies in der Regel in situ, mittels Grenzflächenpolymerisation oder in schmelzbaren Dispersionen. [24][25]

Der Einbau der Kapseln in das Polymer stellt dabei die größere Herausforderung dar. In diesem Prozess besteht das Ziel, die mechanischen Eigenschaften des Ausgangspolymers möglichst beizubehalten und zusätzlich eine zufriedenstellende Selbstheilung zu erreichen. [24] Bei Elastomeren kann das Problem auftreten, dass die eingebetteten Kapseln aufgrund der Verformung des Materials aufgesprengt werden, obwohl keine Beschädigung des Materials vorliegt. [26] Bisweilen sind Kapselsysteme mit sehr hartem Schalen- oder elastischem Schalenmaterial zugänglich, wodurch das Problem des zu schnellen Aufbrechens entgegengewirkt werden kann. Bei zu stabilen Kapselsystemen kann jedoch bei Bruch des Materials die Kapsel erhalten bleiben, wodurch sich der Riss neben den Kapseln ausbreitet und keine Heilung des Materials erfolgen kann. [27]

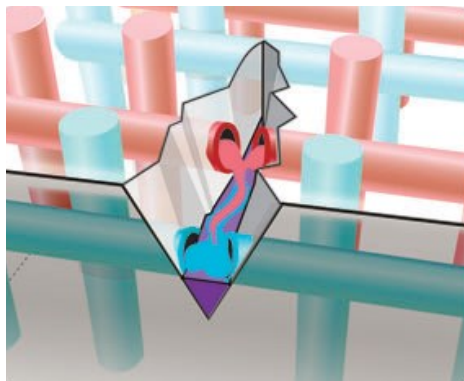
Für kapselbasierte Selbstheilungsprozesse existieren verschiedene Lösungen. Eine Möglichkeit ist die in Abbildung 5 beschriebene Variante, in der das Heilungsreagenz flüssig in einer Kapsel und der Katalysator, welcher die Polymerisation ermöglicht, verteilt in der Polymermatrix vorliegen. Eine weitere Variante besteht darin, dass sowohl das Heilungsreagenz als auch der Katalysator eingekapselt sind. Dieses System ermöglicht die Polymermatrix mit so vielen verschiedenen Kapseltypen zu versehen, wie für den Heilungsprozess notwendig sind. Für die dritte Technik ist das Heilungsreagenz entweder eingekapselt oder liegt verteilt als Partikel vor. Restliche reaktive funktionelle Gruppen oder ein Umgebungsreiz dienen hierbei als Initiatoren für die Polymerisation. Die vierte Möglichkeit basiert auf Phasenseparation. Dabei liegt entweder das Heilungsreagenz oder das Polymerisat phasengetreunt im Matrixmaterial vor. [24][5]

### Vaskuläre Systeme

Vaskuläre Systeme sind mit netzwerkartigen Kapillaren oder Hohlkanälen durchzogen, in denen sich das Heilungsreagenz befindet. In Abbildung 6 ist solch ein System aufgezeigt. Bei Beschädigung des Materials



werden die Kapillaren oder Hohlkanäle aufgebrochen und das Heilungsreagenz fließt in die beschädigte Stelle, wo es polymerisiert. [24][28][4]



**Abbildung 6: Vaskuläres Selbstheilungssystem. Die Polymermatrix ist mit netzwerkartigen Kapillaren durchzogen, in welcher sich das Heilungsreagenz befindet. Bei Beschädigung fließt es in den Riss und polymerisiert. [24]**

Ähnlich wie in kapselbasierten Systemen muss zunächst solch ein Netzwerk an Kapillaren konstruiert und anschließend in die Polymermatrix eingebracht werden. Für die Konstruktion der Hohlkanäle können Hohlglasfasern (HGF) eingesetzt werden. Diese können einfach in bekannten technischen Verfahren hergestellt werden. Außerdem sind sie kompatibel mit vielen Polymermatrizes und inert gegenüber vielen bekannten Selbstheilungsreagenzien. Weiterhin können diese Hohlglasfasern aufgrund ihrer ähnlichen Größe und Form in Glas- oder Karbonfaserschichten integriert werden. Allerdings sind die Hohlglasfasern nur eindimensional einsetzbar.[24][29]

Eine zusätzliche Vernetzung der Kapillaren führt zu einer Vielzahl von Vorteilen in der Anwendung. Mehr Verzweigungspunkte führen zu einer größeren Zuverlässigkeit, bezogen auf Verstopfung der Kanäle und stellen ein größeres Reservoir an Heilungsreagenz bereit. Um solche Netzwerke zu erhalten, wird mittels „direct-ink writing“ ein Gerüst erstellt, welches anschließend in die ungehärtete Polymerprecursorlösung getaucht wird. Nach dem Aushärten des Polymers wird das Gerüst aus der Polymermatrix entfernt und hinterlässt ein Netzwerk aus Hohlräumen. Diese Technik erlaubt die Kontrolle über die Netzwerkgestaltung und -vernetzung, beschränkt jedoch die Auswahl an Material, welches um das Gerüst geformt werden kann. Andere Möglichkeiten sind zum Beispiel schmelzgesponnene Zuckergerüste oder selektive Matrix-Zerstörung mittels schneller elektrischer Entladung.[24][5]

Im Gegensatz zu den kapselbasierten Systemen, wird in diesen Systemen das Heilungsreagenz in die Kapillaren gegeben, nachdem diese in die Polymermatrix eingebaut wurden. Deshalb ergeben sich für diese Systeme besondere Anforderungen an die Eigenschaften der Heilungsreagenzien, wie Oberflächenbenetzbarkeit, chemische Reaktivität und Viskosität. Eine zu hohe Viskosität oder ungünstige Benetzungseigenschaften verhindern eine effektive Befüllung der Hohlkanäle. Weiterhin gefährdet eine chemische Inkompatibilität der Reagenzien die Langzeitstabilität des Systems.[24][30]

Die mechanischen Eigenschaften der mit einem Netzwerk durchzogenen Matrix sind abhängig von der Steifigkeit der Wand, der Bindung zwischen der Matrix und dem Netzwerk, dem Netzwerkvolumen und der Kanalverteilung und -einheitlichkeit.[24]

Aufgrund des großen Reservoirs an Heilungsreagenz und der Möglichkeit das Netzwerk wieder zu befüllen, ergibt sich der Vorteil, dass vaskuläre Systeme wiederholt Schäden heilen können.[24]

### 2.1.1.2 Intrinsische Selbstheilungssysteme

Die Selbstheilung mit intrinsischen Systemen ist sehr vielseitig und kann durch thermisch aktivierte reversible Reaktionen, Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Bindung, einer verteilten schmelzbaren Thermoplastphase oder durch molekulare Diffusion erfolgen. In Abbildung 7 ist ein Schaden in der Polymermatrix dargestellt, in der funktionelle Gruppen enthalten sind, die in der Lage sind miteinander zu interagieren und das Polymer zu heilen. Dabei sollen die farblichen Markierungen die Möglichkeit einer solchen Interaktion verdeutlichen. [24]

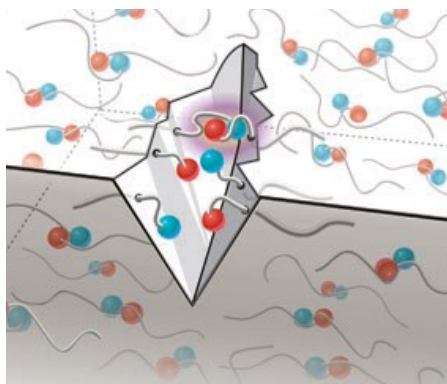
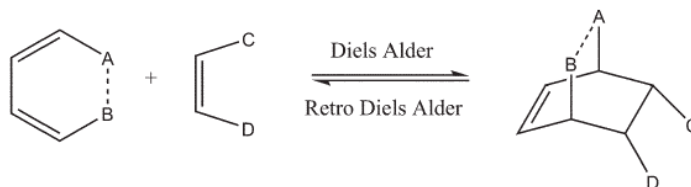


Abbildung 7: Schaden im Polymer mit intrinsischem System. Die farbigen Markierungen zeigen Funktionalitäten im Polymer an, welche in der Lage sind miteinander zu interagieren und damit einen Selbstheilungsprozess auslösen. [24]

Im Allgemeinen können die Selbstheilungsprozesse intrinsischer Systeme als reversibel angesehen werden, wodurch sie sich von den kapselbasierten und auch bedingt von den vaskulären Systemen unterscheiden. Diese dynamischen Polymersysteme zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Polymere reversibel in ihren Monomeren, Oligomeren oder unvernetzten Ausgangszustand zerlegen lassen. Die Selbstheilung von Polymeren, welche unter normalen Arbeitsbedingungen stabil sind, wird dabei in der Regel durch eine externe Stimulierung herbeigeführt. Im Idealfall erfolgt die Selbstheilung aber aus eigenem Antrieb heraus. Intrinsische Systeme lassen sich prinzipiell in Systeme mit reversibler kovalenter Bindung und nicht-kovalenter Bindung unterteilen. [6]

#### Systeme mit reversiblen kovalenten Bindungen

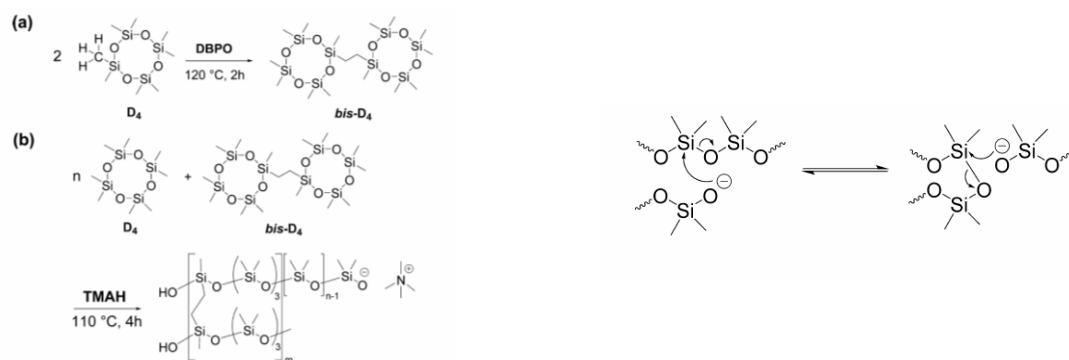
Zu den bekanntesten und wichtigsten Systemen mit kovalenter Bindung gehören die Diels-Alder-basierten Polymere. Neben diesen existieren noch thiolbasierte Polymere, N-O-basierte Polymere und photodimerisationbasierte Polymere, welche in der Literatur im Zusammenhang mit selbstheilenden Systemen diskutiert werden. [6]



Schema 2: Allgemeiner Mechanismus einer Diels-Alder-Cykloaddition und deren Retro-Reaktion. A und B können, aber müssen nicht verbunden sein und C und D können beliebige andere (funktionelle) Gruppen darstellen. [6]

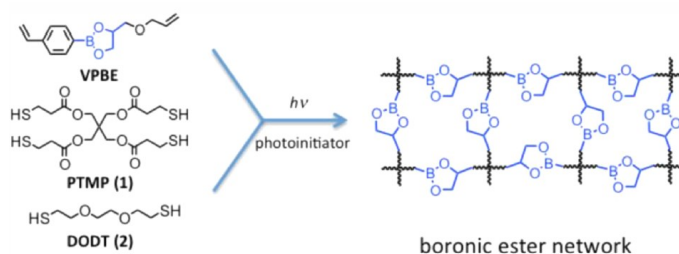
Aufgrund der Fähigkeit C-C-Bindungen unter Ausbildung eines zyklischen Produkts (bicyklisch) zu knüpfen (Schema 2), stellt die Diels-Alder-Reaktion eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Chemie dar. Dabei ist das Entscheidende dieser Reaktion, was diese für den Einsatz in selbstheilenden Systemen befähigt, ihre Reversibilität (Retro-Diels-Alder-Reaktion). Zwei unterschiedliche Polymertypen wurden auf Basis der Diels-Alder-Cykloaddition generiert. Zum einen sind das Polymere mit Seitengruppen, die solch eine Reaktion eingehen können und damit über Diels-Alder vernetzbar sind und zum anderen Polymere, deren Rückgrat sukzessive durch Diels-Alder-Reaktion gekoppelt wird. Beispiele für solche Polymere sind furan-maleimidbasierte, dicyclopentadienbasierte und anthracenbasierte Polymere.[6]

Thiolbasierte Polymere zeichnen sich durch Vernetzung der Thiol-Gruppen aus, welche unter oxidativen Bedingungen Disulfidbrücken ausbilden. Diese lassen sich durch Reduktion wieder in Thiolgruppen umsetzen. Dieses System kann verwendet werden, um das Polymer zu heilen.[6]



Schema 3: links: (a) Synthese des Vernetzers Bis-D<sub>4</sub>; (b) anionische Ringöffnungspolymerisation zur Synthese eines dynamisch vernetzten PDMS-Netzwerkes. rechts: vorgeschlagener Mechanismus des dynamisch vernetzten Netzwerkes. Reprinted with permission from [31]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Ähnlich können auch N-O-basierte Polymere durch Ausbildung der N-O-Bindung zur Heilung von Rissen im Polymer angeregt werden.[6] Otsuka et al. haben dazu Untersuchungen durchgeführt, indem sie die in den Seitengruppen vom Poly(methacrylester) befindlichen Alkoxyamineinheiten mittels radikalischer Austauschreaktion vernetzt haben. Die Vernetzung konnte anschließend durch Hitzeeinwirkung wieder rückgängig gemacht werden.[32][33][34][35]



Schema 4: Synthese des Boronsäureester-Netzwerkes über photoinitierte radikalische Thiol-En-Klick-Chemie. Reprinted with permission from [36]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Ebenfalls in der Literatur beschrieben sind Systeme mit reversibler photoinduzierter Vernetzbarkeit. Diese sind aufgrund dessen, dass sie durch Licht angeregt werden interessant für selbstheilende

Polymere. Beim Auftreten von Schäden in solchen Polymeren können durch Einwirkung von z.B. UV-Licht die Bindungen wieder ausgebildet und somit das Polymer geheilt werden. [6]

Seifert et al. [31] beschreiben ein dynamisch vernetztes Polydimethylsiloxan (PDMS) Netzwerk, welches Selbstheilung bei Raumtemperatur aufweist. Das PDMS-Netzwerk wird über anionische Ringöffnungspolymerisation (siehe Schema 3, links (b)) in Anwesenheit eines Vernetzers (a) synthetisiert. Die anionischen Kettenenden des Netzwerks stellen aktive Bereiche dar und sind fähig Silikon-Sauerstoff-Bindungen zu spalten und neu auszubilden (siehe Schema 3, rechts). Diese dynamische Vernetzung ist für die Selbstheilung im System verantwortlich. Die Relaxationszeiten der dynamisch vernetzten Netzwerke wurden mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen bestimmt und erste Durchdringtests wiesen auf selbstheilende Eigenschaften hin.

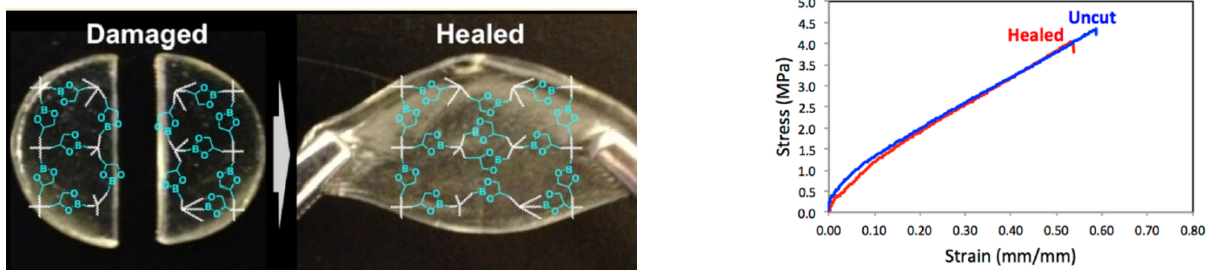
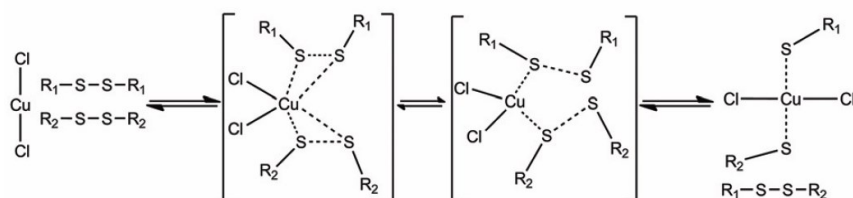


Abbildung 8: links: Selbstheilungsmechanismus unter Ausbildung von Boronsäureestern, rechts: Zug-Dehnungskurve der unbehandelten und geheilten Probe (RT, 3 Tage, 85 % Luftfeuchtigkeit). Reprinted with permission from [36]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Ein weiteres System für Selbstheilung bei Raumtemperatur wurde von Cash et al. vorgestellt.[36] Das System basiert auf der reversiblen kovalenten Vernetzung über Boronsäureester. Die Synthese erfolgte mit fotoinitiiertem radikalischer Thiol-En-Klick-Chemie (siehe Schema 4). Die Selbstheilung soll durch Neubildung der Boronsäureester erfolgen (siehe Abbildung 8, links). Dabei wird die Heilungseffizienz durch Anwesenheit von Wasser (anfeuchten der zertrennten Flächen oder hohe Luftfeuchtigkeit) erhöht. Die mechanischen Eigenschaften und die Selbstheilungseigenschaften der Netzwerke wurden mit Hilfe von Zugversuchen bestimmt (siehe Abbildung 8, rechts). Dabei zeigten sich eine gute mechanische Stabilität und hohe Heilungsraten. Jedoch wiesen die Materialien aufgrund der reversiblen kovalenten Vernetzung ein Kriechen auf. In weiteren Untersuchungen wollen die Autoren durch zusätzliche nichtreversible Vernetzung diesem Phänomen entgegenwirken.



Schema 5: Mechanismus der CuCl<sub>2</sub> katalysierten Metathese zwischen niedermolekularen Disulfidverbindungen. Reprinted with permission from [37] Copyright (2016) American Chemical Society.

Xiang et al. machten es sich zur Aufgabe selbstheilende Eigenschaften bei schwefelvernetztem Chloroprenkautschuk zu erreichen. In ersten Untersuchungen verwendeten sie CuCl<sub>2</sub>, welches in der

Lage ist Disulfid-Metathese zu katalysieren (siehe Schema 5).[37] Bei deren Verwendung wurden gute Heilungseffizienzen (bei 110 °C) ermittelt, jedoch stellte die eingeschränkte Mischbarkeit in den Kautschuk ein Problem dar.

Durch Verwendung des organischen Kupfer(II)-Methacrylat-Komplexes konnte dieses Problem gelöst werden.[38] Der Komplex wurde zusätzlich zu einem industriellen Rezept für die Schwefelvernetzung von Chloropren gegeben. Für Selbstheilungstests wurden Überlappungsscherexperimente durchgeführt. Dafür wurden aus Lösung dünne Filme hergestellt, zusammengepresst und vulkanisiert. Danach wurden die Schertests durchgeführt. Die Selbstheilung wurde im Anschluss mit den getrennten Proben des ersten Durchlaufs getestet, indem diese wieder bei 120 °C für unterschiedliche Zeiten zusammengepresst wurden. Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 9 dargestellt.

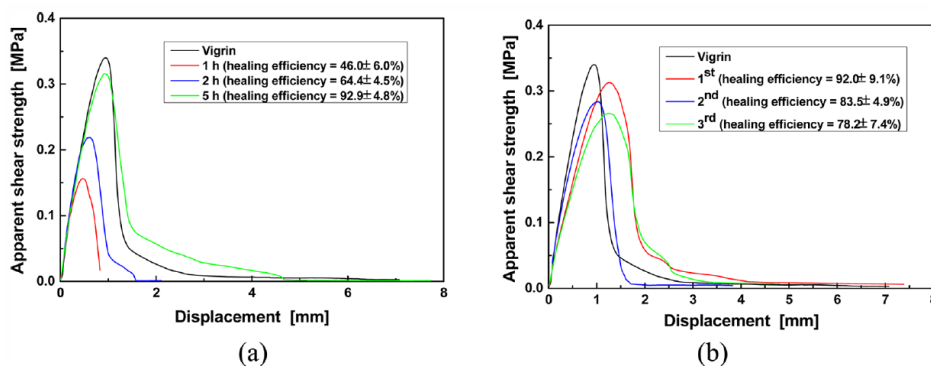


Abbildung 9: Ergebnisse der Selbstheilungsexperimente mittels Schertests für unterschiedliche Heilungszeiten (a) und für mehrmalige Heilung (b). Reproduced from [38] with permission of The Royal Society of Chemistry.

Neben der Selbstheilung gingen die Autoren noch einen Schritt weiter. Wenn die Schwefelbrücken wieder ausgebildet werden können, müsste auch das Wiederaufbereiten möglich sein. Dafür wurden die vulkanisierten Elastomere zerschnitten, kryogen gemahlen und wieder in Form gepresst. Daran erfolgte die Untersuchung der mechanischen Kennwerte mittels Zug-Dehnungsexperimenten (siehe Abbildung 10).

Dieses Beispiel zeigt, dass die Modifizierung von bereits vorhandenen und weit verbreiteten Materialien eine weitere Möglichkeit als Alternative zur teils aufwendigen Synthese von neuen Materialien darstellt.

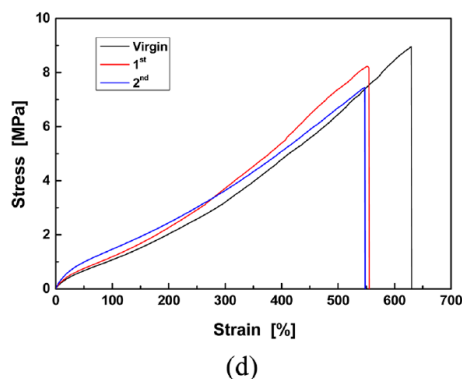
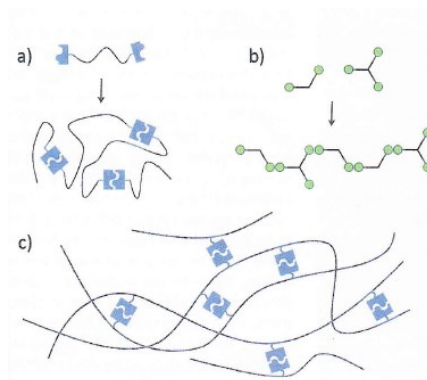


Abbildung 10: Effekt des mehrmaligen Aufarbeitens des Materials. Reproduced from [38] with permission of The Royal Society of Chemistry.

### Systeme mit nicht-kovalenten Bindungen

Im Bereich der selbstheilenden Systeme mit nicht-kovalenten Bindungen existieren verschiedene Strategien, bei denen die Bildung supramolekularer Strukturen ausgenutzt werden. In Abbildung 11 sind diese einmal zusammengefasst. Zum einen besteht die Möglichkeit Polymerketten mit sich selbst komplementären Endgruppen zu supramolekulare Verbindungen aufzubauen (a). Weiterhin können niedermolekulare Verbindungen durch reversible Vernetzung zu einem Netzwerk geformt werden (b) und zum anderen besteht die Möglichkeit, eine Vernetzung von Polymerketten über funktionelle Gruppen in den Seitenketten zur Synthese supramolekularer Verbindungen zu erreichen (c). [27]



**Abbildung 11: Strategien zur Synthese supramolekularer Verbindungen. a) Polymerstrang mit sich selbst komplementären Endgruppen, b) niedermolekulare Verbindungen bilden über Vernetzungen ein Netzwerk, c) Vernetzung der Polymerketten über funktionelle Gruppen in den Seitenketten.** [27]

Zu den Systemen mit nicht-kovalenten Bindungen zählen über metall-ligandkoordinierende Polymere, Host-Guest Polymere, über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene Polymere und über ionische Gruppen gebundene Polymere (Ionomere). [6]

#### Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffbrückenbindungen sind relativ stark und haben eine dirigierende Wirkung. Aus diesen Gründen sind sie die wichtigste Art der Interaktion in der supramolekularen Chemie. Die typischen Bindungsenergien von Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen 4 kJ/mol und 60 kJ/mol. Im Vergleich dazu liegt eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bei ungefähr 350 kJ/mol. Damit sind Wasserstoffbrückenbindungen stark genug, um die Struktur eines Moleküls zu bewahren, aber auch schwach genug, um Reversibilität zu erlauben. Diese kann genutzt werden, um eine autonome Reparatur im Polymer zu ermöglichen. [27]



**Abbildung 12: Wahl der komplementären wasserstoffbrückengebundenen molekularen Erkennungseinheiten.** [39]



Lehn et al. fanden heraus, dass Wasserstoffbrückenbindungen die treibende Kraft für die Polymeranordnung bei selbstassoziierenden Systemen sind. Hierfür verwendeten sie u.a. eine keilförmige Verbindung aus Cyanursäure und einen korrespondierenden mit Diaminopyridin substituierten Isophtalamid-Rezeptor, welche nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip über Wasserstoffbrückenbindungen koordinieren (siehe Abbildung 12). Werden diese Struktureinheiten in beliebige Monomereinheiten eingebunden, bilden diese lineare Polymeren aus. Die Einbindung von mehr als zwei solcher Strukturen in eine Monomereinheit hatte zur Folge, dass sich dreidimensionale Netzwerke ausbildeten. [39]

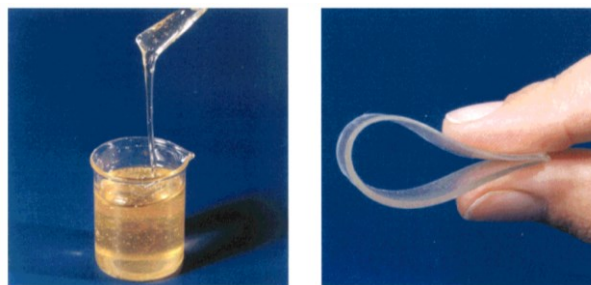


Abbildung 13: PEB mit OH-Endgruppen (links), PEB funktionalisiert mit wasserstoffbrückenbildenden Einheiten (rechts).[40]

Meijer et al. funktionalisierten die Endgruppen von Poly(ethylene-butylen) (PEB) mit 2-Ureido-4-pyrimidonegruppen. Diese bildeten Dimere, welche über vierfache DDAA-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wurden. Bausteine mit zwei oder drei solcher Gruppen formten entweder lineare oder vernetzte Polymere. Durch die Vernetzung des PEB über Wasserstoffbrückenbindungen wurde das niedrigviskose Polymer in ein elastisches gummiartiges Material umgewandelt (siehe Abbildung 13).[41][40]

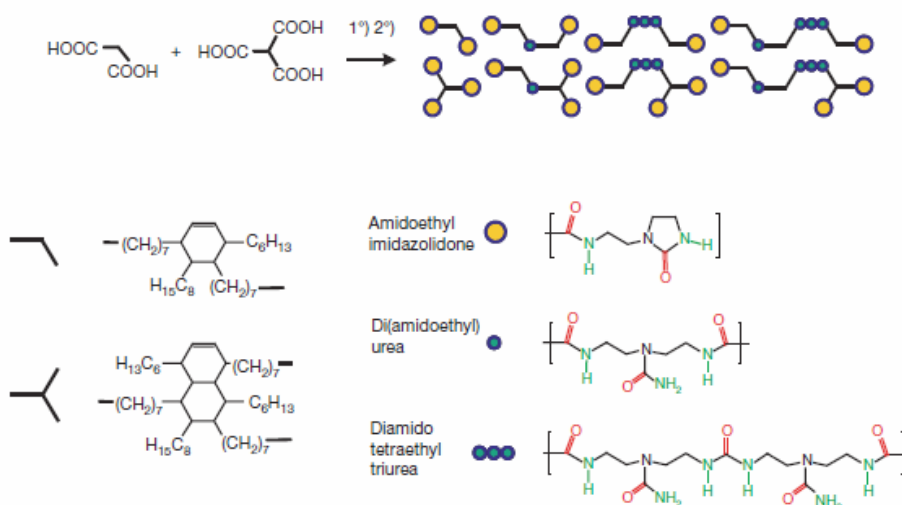


Abbildung 14: System von Leibler et al. zur Synthese von supramolekularen selbstheilenden elastischen Materialien, die über Funktionalisierung von Fettsäuren hergestellt wurden. Zunächst erfolgte eine Reaktion mit Diethylentriamin und anschließend die Umsetzung mit Harnstoff. Die resultierenden Verbindungen können anschließend über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt werden. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [7], copyright (2008).

Leibler et al. synthetisierten supramolekulare selbstheilende elastische Materialien basierend auf funktionalisierten Fettsäuren, welche zunächst mit Diethylentriamin und anschließend mit Harnstoff

umgesetzt wurden. Diese bildeten ein über Wasserstoffbrückenbindung assoziierten elastischen Festkörper (Abbildung 14).[7][42]

Dieses Material kann bei einem Schaden (z.B. Zerschneiden des Materials), welcher vorrangig die Wasserstoffbrückenbindungen zerstört, durch Zusammenfügen der Schnittstellen und erneuter Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen wieder geheilt werden. In Abbildung 15 sind die Spannungs-Dehnungskurven des Originals und des geheilten Materials aufgezeigt. Nach 180 min Heilung bei Raumtemperatur zeigt das geheilte Material annähernd dieselben mechanischen Eigenschaften wie die ursprüngliche Probe. [7][42]

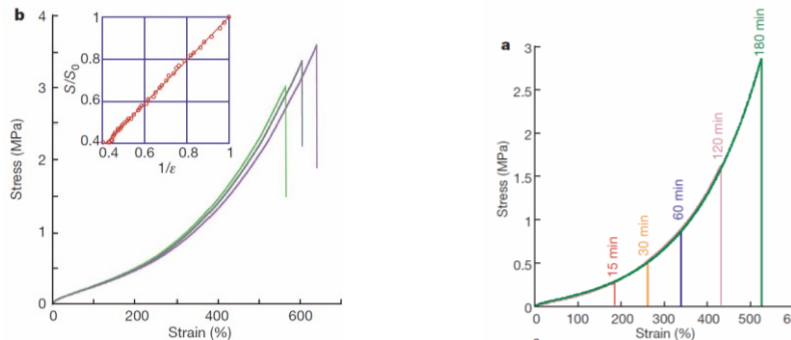
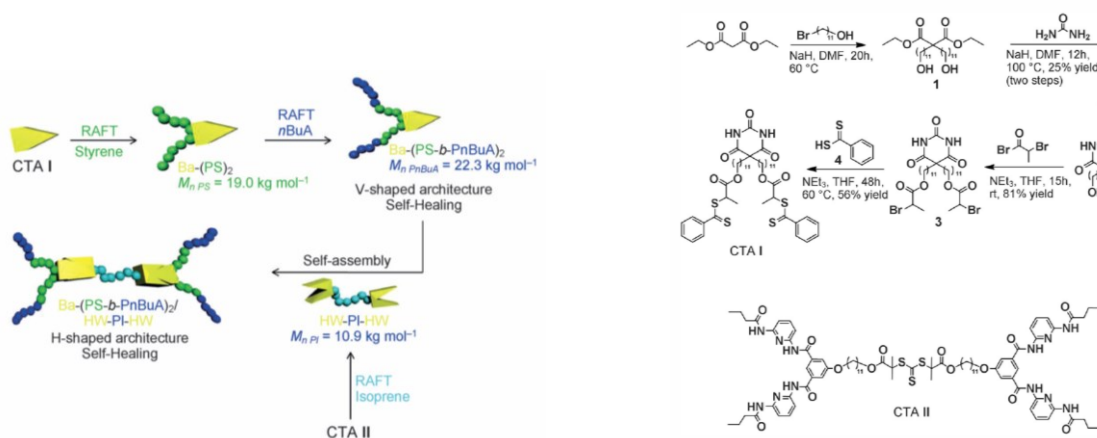


Abbildung 15: Spannungs-Dehnungskurven der originalen (links) und für unterschiedliche Zeiten bei Raumtemperatur geheilten Probe nach Leibler et al.. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [7], copyright (2008).

Binder et al. bildeten über Wasserstoffbrückenbindungen aus V-förmigen und H-förmigen Komponenten supramolekulare Strukturen.[43] Die V-förmige Verbindung (CTA I) wird aus einem Barbiturat synthetisiert, welches für die reversiblen Wechselwirkungen mit dem korrespondierenden H-förmigen modifizierten Polyisopren (CTA II) verwendet wird (siehe Schema 6). Die Barbiturat-Funktionalität soll für die Formbeständigkeit sorgen, während die endständigen langen Gruppen am Barbiturat und das Polyisopren für eine hohe Mobilität verantwortlich sind.



Schema 6: Strategie (links) und Struktur (rechts) der V- und H-förmigen Struktureinheiten für die supramolekulare Verbindung über Wasserstoffbrückenbindungen. [43]

Die Selbstheilung wurde mit Zug-Dehnungsexperimenten an Schulterstäben untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt. Mit CTA II konnten keine freistehenden Filme erzeugt werden, während CTA I und ein Blend aus CTA I und CTA II (Verhältnis 2:1) für die mechanische Charakterisierung



verwendet werden konnten. Beide Proben zeigen moderate mechanische Kennwerte, weisen aber eine hohe Heilungsrate bezüglich der Dehnung auf.

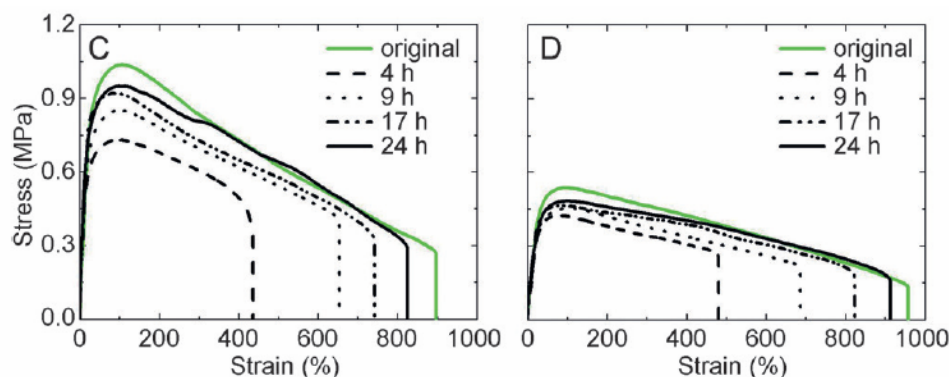


Abbildung 16: Zug-Dehnungskurven Original und geheilt für CTA I (C) und einem 2:1 Blend aus CTA I und CTA II (D). [43]

Die von Binder et al. gezeigten supramolekularen Verbindungen weisen eine sehr gute Selbstheilung innerhalb kurzer Zeit bei 30 °C auf und stellen damit eine interessante Möglichkeit zur Synthese von selbstheilenden Polymeren dar.

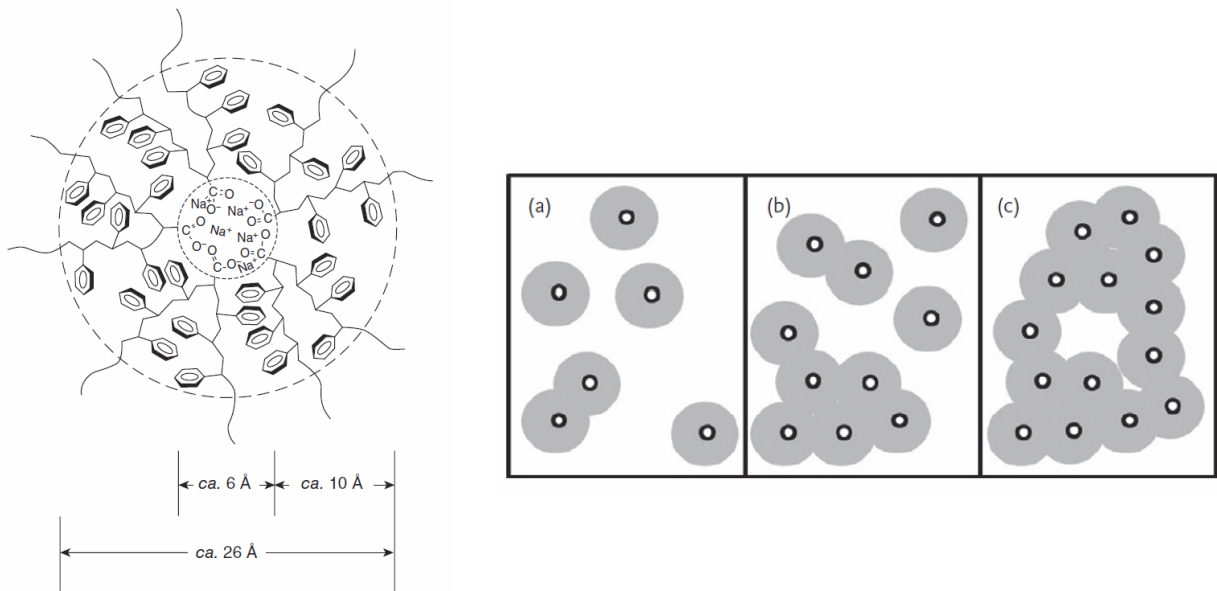
### *Ionische Bindungen*

Neben Wasserstoffbrückenbindungen sind auch ionische Gruppen zur Ausbildung von reversiblen nicht-kovalenten Bindungen in der Lage. Erste Untersuchungen in diese Richtung basierten auf der Funktionalisierung niedermolekularer oder polymerähnlicher Verbindungen mit Liganden. Diese Verbindungen bilden durch Komplexierung mit Metallionen supramolekulare Bindungen aus. Wenn die Metallionen in mehreren Blöcken mit Liganden interagieren, bilden sich supramolekulare Polymere oder Netzwerke. Ein Nachteil bei der Synthese dieser Materialien besteht in der Komplexchemie, die dafür notwendig ist. Obwohl generell stärkere Bindungen und eine größere Assoziation durch den Einsatz von Metallen erreicht werden kann, sind diese nicht umweltfreundlich einsetzbar. Deshalb wurden für die Anwendung praktischere Systeme, welche auf Polymeren mit einfachen ionischen Gruppen basieren, entwickelt. Diese sogenannten Ionomere sind Copolymere aus elektrisch neutralen Monomereinheiten und ionischen Wiederholeinheiten.[27][10][9] Sie zeichnen sich durch hohe Zähigkeit und Abriebfestigkeit aus und besitzen eine ionische und elektrische Leitfähigkeit.

In der Regel wird bei Ionomeren von einem Ionengehalt von 1 bis 15 % ausgegangen. Die hohe Polarität der ionischen Gruppen führt zu starken Wechselwirkungen untereinander und zur Separation von polaren (ionische Gruppen) und unpolaren (Polymer) Phasen, vergleichbar mit der bekannten Mikrophasenseparation bei Blockcopolymeren.[44]–[47] Diese Phasenseparation kann thermisch aufgebrochen werden, wodurch die Netzbildung thermisch reversibel ist.[48]

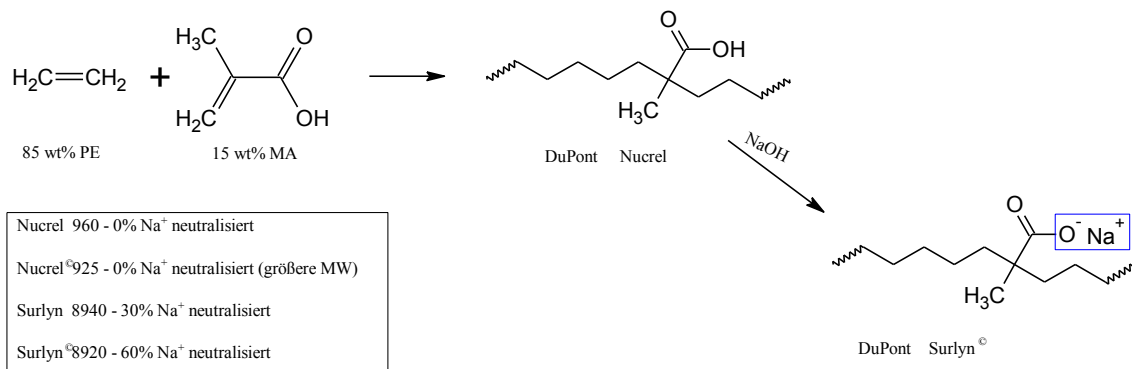
Die Morphologie der Ionomere ist dabei von besonderem Interesse. Das Eisenberg-Hird-Moore Model (EHM) von 1990 ist ein anerkanntes Konzept und beschreibt die Bildung von ionischen Aggregaten vom molekularen bis zum mikro- und makromolekularen Level, wobei neben der Morphologie auch die

mechanischen und dynamischen Eigenschaften einbezogen werden.[48][49] Nach dem Modell sind Multipletts die kleinsten ionischen Aggregate und bestehen aus bis zu zehn Ionenpaare (siehe Abbildung 17, links). Die Größe ist abhängig von der Anzahl und Größe der ionischen Gruppen, sowie von den elastischen Eigenschaften des Polymerrückgrats und liegt im Bereich von 10-50 Å.[50] Die Größe der Multipletts ist je nach System aufgrund von sterischen Hindernissen beschränkt. Dadurch steigt mit zunehmendem Ionengehalt die Anzahl an Multipletts an. Durch Überlappung der Multipletts und durch elektrostatische Wechselwirkungen der Multipletts untereinander bilden sich Cluster.[51] In Abbildung 17 (rechts) ist die Entwicklung von Multipletts und Cluster mit steigendem Ionengehalt dargestellt.[49][52] Die Bildung von Multipletts und Cluster geht mit dem Auftreten einer zweiten Glasübergangstemperatur einher, wobei diese aufgrund der ionischen Vernetzung und der damit einhergehenden verringerten Beweglichkeit höher ist als die Glasübergangstemperatur der Matrix.[48]



**Abbildung 17:** links: Schema eines ionischen Aggregats (Multiplett) in einem Poly(Styren-co-Natrium-Methacrylat)-Ionomer und eingekreiste Region mit gehinderter Polymerbeweglichkeit. Reprinted with permission from [49]. Copyright (1990) American Chemical Society. rechts: Clusterbildung durch Überlagerung von Multipletts mit zunehmender Ionenkonzentration (a bis c). [48]

Das EHM-Modell ist durch die Ergebnisse der Untersuchungen mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt worden.[53][54][48]



**Schema 7:** Von DuPont synthetisierte und vermarktete Ionomere mit selbstheilenden Eigenschaften. Surlyn: Copolymerisat aus Ethylen und dem Natriumsalz der Methacrylsäure; Nuclel: Copolymerisat aus Ethylen und Methacrylsäure. [27][10][9]

Ein Beispiel für selbstheilende Ionomere sind die von der Firma DuPont synthetisierten und unter dem Namen Surlyn® vermarkteten Copolymerisate aus Ethylen und dem Natriumsalz der Methacrylsäure (Schema 7). Diese Materialien bilden aufgrund der ionischen Gruppen Cluster und werden somit physikalisch vernetzt. Diese Verbindungen mit unterschiedlichem prozentualem Gehalt an ionischen Gruppen zeigen unmittelbare und autonome Selbstheilung. Die Materialien, die unter dem Namen Nucrel® von DuPont hergestellt werden, zeigen ebenfalls selbstheilende Eigenschaften, gehören aber den Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen an. [27][10][9]

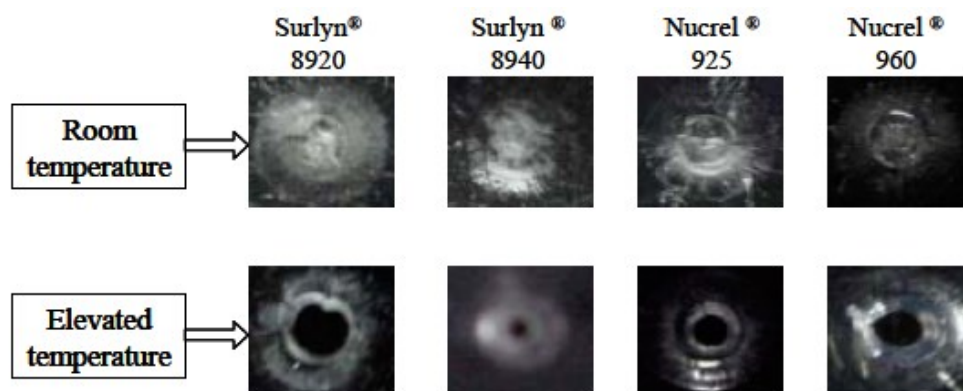


Abbildung 18: Ergebnisse der Untersuchungen von Kalista et al. bei Beschuss der Materialien mit Projektilen. Bei Temperaturen größer  $T_m$  ist keine Heilung des Materials zu erkennen, wobei bei Raumtemperatur eine Heilung auftritt.[17]

Kalista et al. untersuchten die Anwendung der Materialien als selbstheilende Materialien bei Beschuss mit Projektilen. In Abbildung 18 sind die Ergebnisse ausgewählter Materialien von DuPont nach Beschuss mit Projektilen bei Raum- und erhöhter Temperatur dargestellt. Hintergrund der Untersuchungen war, dass eine Temperaturerhöhung den Mechanismus zur Selbstheilung unterstützen sollte. Jedoch zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Selbstheilung vom Anteil an ionischen Gruppen, welcher Auswirkungen auf die Morphologie der Proben hat und von der Temperatur. Die Proben ohne ionische Gruppen sind bei Temperaturen kleiner  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  brüchig und zeigen keine Selbstheilung. Mit einem moderaten Anteil an ionischen Gruppen (ca. 30 %) kann eine Selbstheilung schon bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden. Bei weiterer Erhöhung des Ionengehalts kommt es zu einer Rissbildung bei Temperaturen bis  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , da die Energie dissipiert wird.

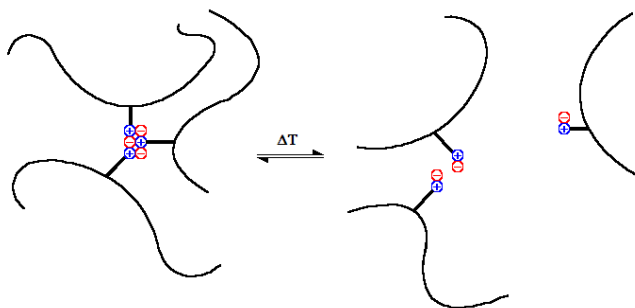


Abbildung 19: Verhalten der ionischen Vernetzung bei Temperaturerhöhung. Ionische Wechselwirkung geht bei erhöhten Temperaturen wieder verloren, aber bildet sich bei Raumtemperatur wieder aus. [55]

Bei höheren Temperaturen ( $> T_m$  (Schmelztemperatur)) geht die Selbstheilung ebenfalls verloren, da aufgrund der Viskosität der Proben kein elastisches Verhalten mehr auftritt, sondern eine nichtreversible

viskose Verformung. Die Erhöhung der Temperatur wirkt sich bis zur  $T_m$  positiv auf die Selbstheilung aus, weil eine Erhöhung der Mobilität der Ionen (Abbildung 19) erreicht wird. Bei auftretenden Schäden kann der Heilungsmechanismus aufgrund der verbesserten Diffusion der Ionen schneller erfolgen.[27][10][9]

Aboudzadeh et al. [56] synthetisierten supramolekulare ionische Polymere, die für Materialien mit selbstheilenden Eigenschaften verwendet werden können. Dafür wurden Di/Tri-Carboxylsäuren und Di/Tri-Alkylamine verwendet (siehe Abbildung 20)

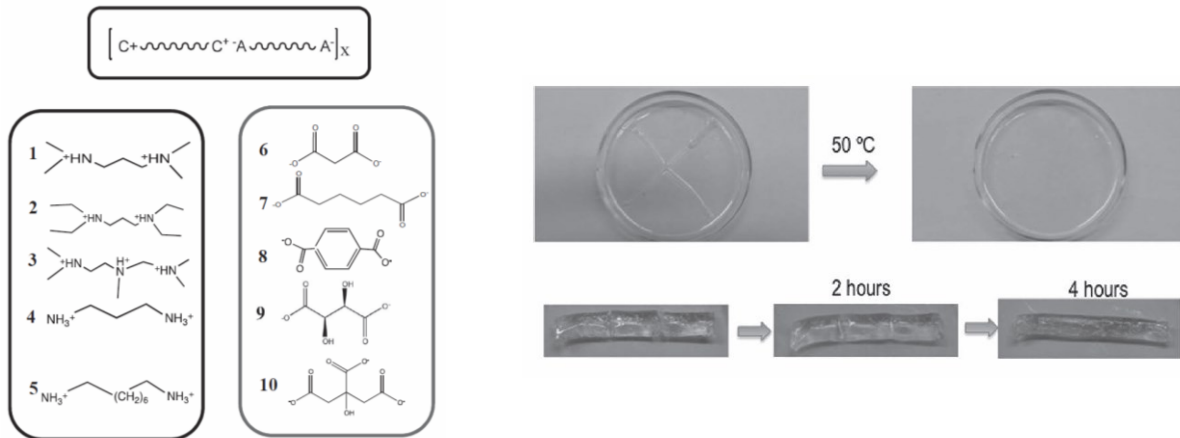


Abbildung 20: links: Verwendete Diammonium- und Dicarboxylate-Einheiten für die Synthese von supramolekularen ionischen Polymeren; rechts: Untersuchung der Selbstheilung mit Kratztests.[56]

Rheologische Untersuchungen zeigten die typischen Eigenschaften von supramolekularen Verbindungen, wie einen scharfen Übergang vom viskoelastischen Gel zu einer viskosen Flüssigkeit. Weiterhin wurden auch Kratzversuche zur Ermittlung von selbstheilenden Eigenschaften untersucht (siehe Abbildung 20).

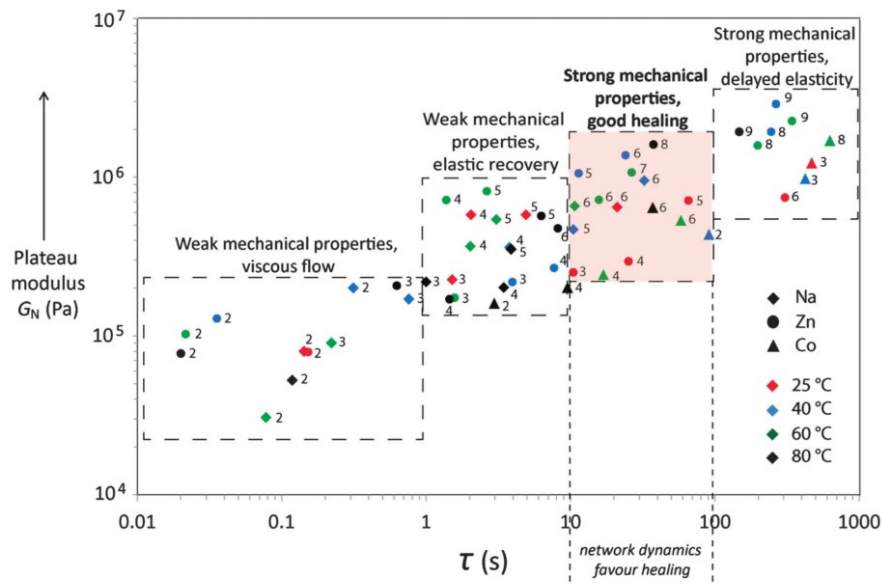


Abbildung 21: Korrelation des rheologischen Verhaltens und der makroskopischen Kratzheilung der nach Hohlbein et al. untersuchten Ionomere, basierend auf Butylacrylaten, mit unterschiedlichen Gegenionen und bei verschiedenen Temperaturen. [57]

Hohlbein et al. [58][59][57] untersuchten anhand von Modell-Ionomeren basierend auf Butylacrylate mit unterschiedlichen Gegenionen (Natrium, Zink und Cobalt) und unterschiedlichen ionischen Anteilen (von

0,5-10 mol%) die selbstheilenden Eigenschaften. Dafür wurden Copolymere aus n-Butylacrylat und tert-Butylacrylat mittels ATRP synthetisiert und anschließend ionische Gruppen über Metallsalze oder Hydroxide eingeführt. Ausführliche Untersuchungen zur Lebensdauer der supramolekularen Bindungen mittels Rheologie wurden in Abhängigkeit des Gegenions und des Ionengehalts durchgeführt. Unter Einbeziehung der Heilungsrate aus Kratztests bei unterschiedlichen Temperaturen konnte eine Korrelation zwischen Netzwerkbeweglichkeit der reversiblen Cluster und dem makroskopischen Fließen durch Auftragen des Plateau-Moduls aus den rheologischen Untersuchungen gegen die Relaxationszeit der Ionomere gefunden werden (siehe Abbildung 21).

Dabei konnten unterschiedliche Bereiche ausgemacht werden, wie zum Beispiel die optimale Netzwerkdynamik, für gute und schnelle Selbstheilung.

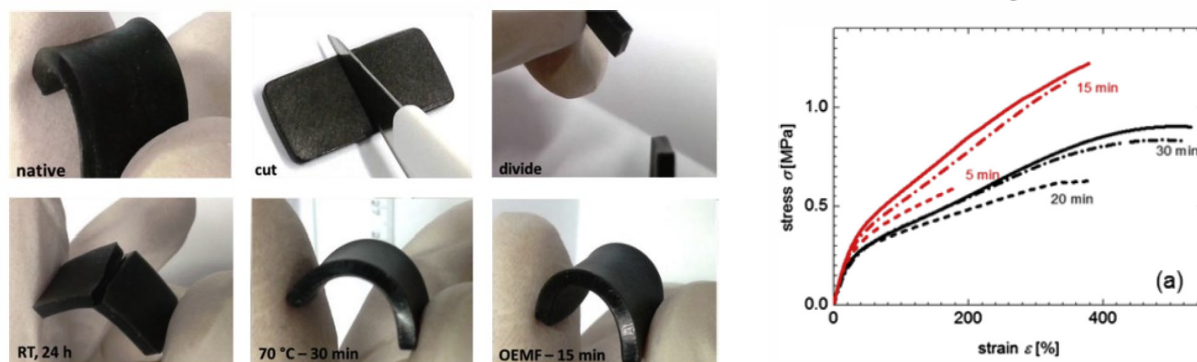


Abbildung 22: Untersuchungsergebnisse der mit magnetischen Nanopartikeln modifizierten Ionomere, basierend auf Butylacrylaten, nach Hohlbein et al.; links: makroskopische Selbstheilung an zerschnittenen Proben; rechts: Zug-Dehnungskurven un behandelter und geheilter Proben. Reprinted from [58] Copyright (2015), with permission from Elsevier.

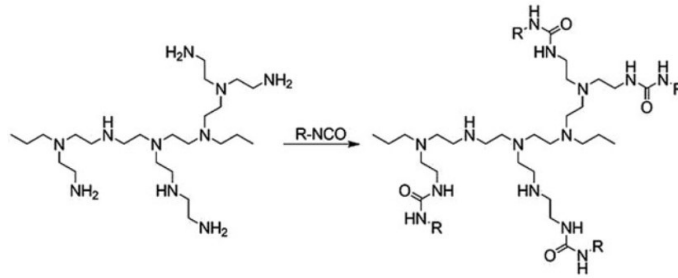
Weiterhin wurde der Einsatz von magnetischen Nanopartikeln in den Ionomeren für die externe Initiierung von Selbstheilung durch lokale Temperaturerhöhung untersucht.[58] Dabei wurden verschiedene magnetische Partikel mittels einfachem Lösungsblenden in die Ionomere gebracht. Die Nanokomposite wurden anschließend mit statischer Magnetometrie und DSC charakterisiert. Durch magnetische Stimulation konnte durch eine Temperaturerhöhung eine gute Selbstheilung an zerschnittenen Proben innerhalb kürzester Zeit erreicht werden (siehe Abbildung 22). Die Selbstheilung wurde mittels Zug-Dehnungsexperimenten untersucht. Aufgrund der guten Ergebnisse und der relativ einfachen Methode ist eine Adaption dieses Konzeptes auf andere selbstheilende Materialien, die durch externe Energiezufuhr Selbstheilung aufweisen, denkbar.

Bei Betrachtung aller Systeme zeigen Ionomere, aufgrund der autonomen Heilung in einer sehr kurzen Zeit bei niedrigen Temperaturen, das größte Potential für Selbstheilung. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese im Vergleich zu anderen Systemen häufig sehr günstig zu produzieren sind.[6]

### Systeme aus einer Kombination von kovalenten und nicht-kovalenten Bindungen

Für die Selbstheilung bei intrinsischen Selbstheilungssystemen ist die Reversibilität der Bindungen von großer Bedeutung. Sowohl bei den kovalenten, als auch bei den nichtkovalenten Bindungen wird eine

Heilung bei möglichst niedrigen Temperaturen angestrebt. Dafür müssen die verwendeten Polymere eine hohe Beweglichkeit aufweisen, wodurch die mechanische Stabilität verringert wird. Dadurch kommt es zum sogenannten Fließen der Materialien, dem Verformen über die Zeit ohne zusätzliche Druckeinwirkung. Dieser geringen Formbeständigkeiten, welche unter anderem bei den Materialien von Cash et al. auftreten, kann durch zusätzliche nichtreversible kovalente Vernetzung entgegengewirkt werden. Diese Kombination aus nichtreversibler und reversibler Vernetzung wird auch in der Literatur immer häufiger diskutiert.



Schema 8: Umsetzung der hochverzweigten PEIs zu Harnstoff-funktionalisierten PEIs.[60]

Ein Beispiel dafür sind die NBR-Blends mit hochverzweigten Polyethylenimininen (PEI) von Mülhaupt et al..[60] In diesem System werden zu einem konventionellen Rezept zur Schwefelvernetzung von NBR hochverzweigte mit Harnstoff modifizierte Polyethylenimine (siehe Schema 8) zugegeben. Diese sollen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen Selbstheilung induzieren. In allen untersuchten Blends wurde eine Phasenseparation festgestellt. An den vulkanisierten Blends wurden anschließend Zug-Dehnungsexperimente durchgeführt, um die mechanischen Kennwerte der Proben zu erhalten. Die Selbstheilung der Blends wurde zum einen mit Kratztests untersucht und zum anderen mit Zugversuchen an durchtrennten und geheilten Proben. Die Heilung der Proben erfolgte in einem speziellen Probenhalter, in dem die durchtrennten Proben mit leichtem Druck aneinander gepresst wurden. Nach der Lagerung in dieser Halterung für 12 h bei 100 °C wurden die Proben erneut vermessen und die mechanischen Kennwerte mit den Ausgangswerten verglichen.

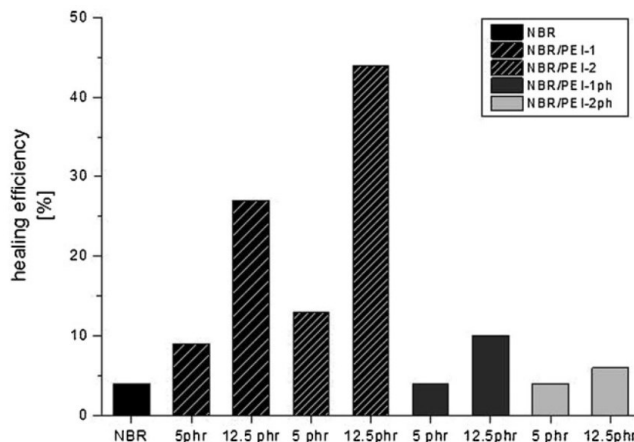
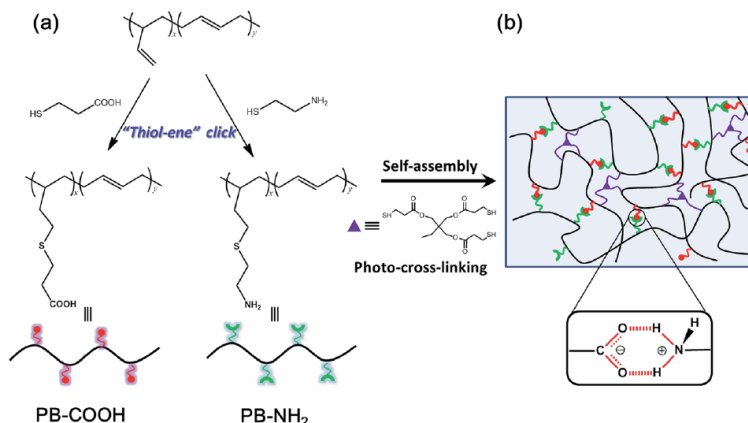


Abbildung 23: Heilungsraten der NBR/PEI-Blends nach Mülhaupt et al. berechnet aus den Zugspannungen der Zug-Dehnungsexperimente von geheilten und unbehandelten Proben.[60]



In Abbildung 23 sind die Heilungsraten der untersuchten Proben bezüglich der Zugspannung dargestellt. Die beste Heilungsrate wurde für das NBR/PEI-Blend mit der Zugabe von 12,5 phr unmodifizierten hochverzweigten PEI-2 ermittelt. Dieses hat im Vergleich zu PEI-1 eine höhere molare Masse. Durch die Zugabe von 12,5 phr PEI-2 sinkt die maximale Zugspannung allerdings von 25 MPa auf 5 MPa. Der NBR verliert durch das PEI ein Großteil seiner mechanischen Stabilität, aber weist eine bessere Selbstheilung auf. Das untersuchte Konzept unterscheidet sich von den meisten anderen Konzepten, da ein bekanntes Material mit vielseitigen Anwendungsgebieten (vernetzter NBR) durch Modifizierung verbessert werden sollte. Dadurch kann auf die Erfahrungen beim Umgang mit dem Material zurückgegriffen werden, wohingegen bei Konzepten mit neuen Materialien die praktische Anwendung erst gezeigt werden muss.



Schema 9: (a) Synthese von mit Carbonsäure- und Aminogruppen funktionalisiertem Polybutadien. (b) Schematische Darstellung des Polymernetzwerkes mit reversibler und kovalenter Vernetzung. Reproduced from [61] with permission of The Royal Society of Chemistry.

Wang et al. [61] entwickelten intelligente Elastomere, welche sowohl reversible über ionisch Wasserstoffbrückenbindungen als auch kovalent über tri-funktionalisierte Thiole vernetzbar sind. Dafür wurden in einem ersten Schritt Polybutadienoligomere über die Thiol-En-Klick-Reaktion mit Carbonsäure- und Aminogruppen funktionalisiert (siehe Schema 9). Über eine Säure-Base-Reaktion können diese komplementär miteinander reversibel über ionische Wasserstoffbrückenbindungen vernetzen. Durch eine anschließende fotoinduzierte Thiol-En-Klick-Reaktion mit Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) (TMPT) (0, 2 und 6 %) erfolgt eine kovalente Vernetzung der Probe.

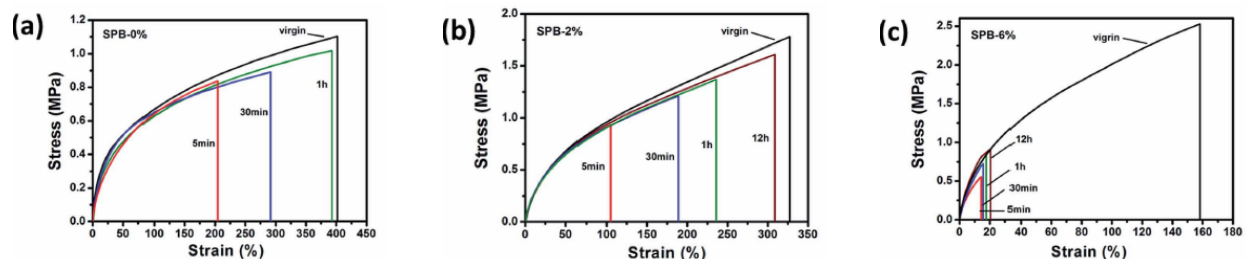
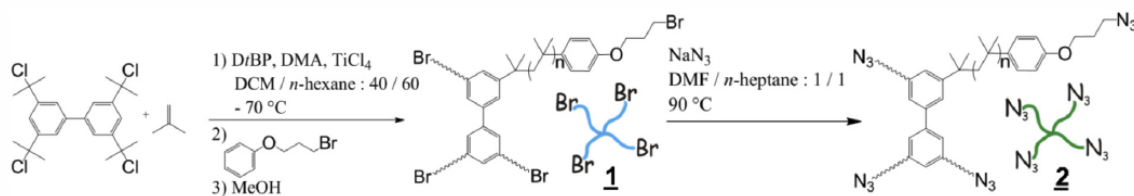


Abbildung 24: Zug-Dehnungskurven der nach Wang et al. funktionalisierten Polybutadiene mit 0 % (a), 2 % (b) und 6 % (c) Vernetzer, unbehandelt und geheilt nach unterschiedlichen Heilungszeiten bei Raumtemperatur. Reproduced from [61] with permission of The Royal Society of Chemistry.

Für die Untersuchung zur Selbstheilung wurden die Proben durchtrennt und mit einem leichten Druck wieder aneinander gepresst. Die Heilung erfolgte bei Raumtemperatur für unterschiedliche Zeiten und

wurde mit Zug-Dehnungs-Experimente charakterisiert (siehe Abbildung 24). Je mehr Vernetzer eingesetzt wurde, umso besser waren die mechanischen Kennwerte. Andererseits nahm die Heilungsrate mit steigender Konzentration ab. Über den Gehalt an Vernetzer besteht die Möglichkeit das Material den unterschiedlichen Ansprüchen bezüglich der Eigenschaften anzupassen. Neben der Selbstheilung fanden die Autoren auch gute Formgedächtniseigenschaften der vernetzten Proben.



Schema 10: Synthese des sternförmigen Polymers mit vier Armen und Azidendgruppen.[62]

Döhler et al. [62] synthetisierten sternförmige Polymere mit vier Armen, welche mit wasserstoffbrückenbildenden Einheiten oder mit Azidendgruppen funktionalisiert werden können. Über eine lebende carbokationische Polymerisation (LCCP) von Isobutylen wurde das vier-armige sternförmige Polymer synthetisiert (siehe Schema 10). Gestoppt wurde die Polymerisation mit 3-(Bromopropoxy)benzen. Anschließend erfolgte die Endgruppenmodifizierung mit Natriumazid.

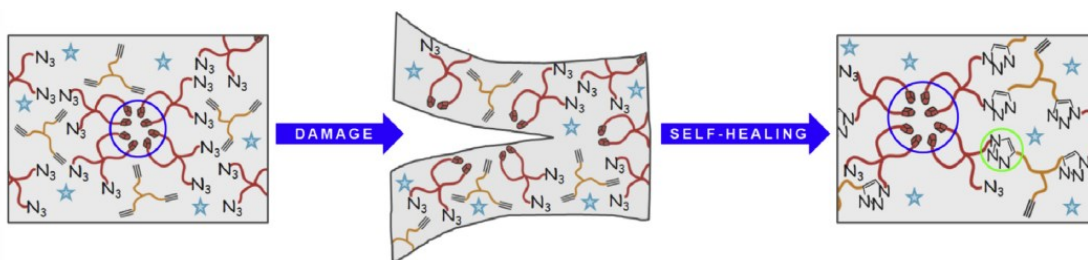


Abbildung 25: Konzept eines doppelvernetzten Netzwerkes mit supramolekularer und kovalenter Vernetzung. [62]

Durch Umsetzung mit alkinfunktionalisiertem Thymin in einer Kupfer(I)-katalysierten Alkin-Azid-Cycloaddition konnten die Endgruppen partiell oder vollständig modifiziert werden. Für die Vernetzung wurde ein dreiarmliges Alkinpolymer verwendet. Dadurch sollte eine partielle kovalente Vernetzung und eine reversible Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Thyminendgruppen erfolgen (siehe Abbildung 25). Bei auftretendem Schaden sollen die reversiblen Wasserstoffbrückenbindungen für die Selbstheilung sorgen.

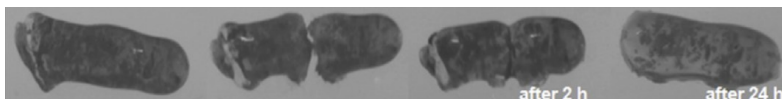


Abbildung 26: Makroskopische Selbstheilung der, nach dem in Abbildung 25 vorgestellten Konzept, synthetisierten Materialien bei Raumtemperatur. [62]

Makroskopische Selbstheilung konnte an zerteilten Proben bei Raumtemperatur festgestellt werden (siehe Abbildung 26). Die synthetisierten sternförmigen Polymere bieten eine Vielzahl an möglichen Kombinationen zur kovalenten und reversiblen Vernetzung.



## 2.2 Ionische und polyionische Flüssigkeiten

In den letzten Jahren sind ionische Flüssigkeiten (IF), seit ihrer Entdeckung im Jahr 1914 durch Paul Walden, immer weiter in den Mittelpunkt des Interesses von Chemikern gerückt. Die neue Klasse von Materialien ist heute definiert als Substanzen, welche aus Kationen und Anionen bestehen und unter 100°C schmelzen.[63]

Diese organischen Salze besitzen besondere Eigenschaften, wie thermische Stabilität, Nichtentzündbarkeit, hohe ionische Leitfähigkeit, vernachlässigbarer Dampfdruck und ein breites elektrochemisches Fenster. Diese Eigenschaften geben ionischen Flüssigkeiten Vorteile gegenüber anderen Substanzen, wodurch sie sich zum Beispiel sehr gut als Lösungsmittel in der organischen Synthese und in Extraktionsprozessen eignen.[64]

Jedoch ist ihre Anwendung nicht nur auf Lösungsmittel begrenzt, sondern auch als Katalysator in der organischen Synthese und in einigen Polymerisationsprozessen, sowie als Elektrolyte in elektrochemischen Anwendungen, wie Supraleiter, Lithiumbatterien, Brennstoff- und Solarzellen finden sie Verwendung.[65]–[67]

In Abbildung 27 sind die häufigsten Anionen und Kationen, die für die Bildung ionischer Flüssigkeiten verwendet werden, aufgezeigt.[63] Durch die geschickte Wahl des Anions und Kations kann die Hydrophobie bzw. die Hydrophilie der ionischen Flüssigkeiten gezielt eingestellt werden.

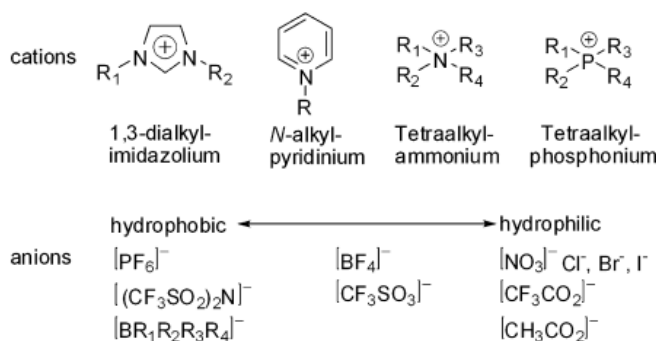


Abbildung 27: Häufigste Kationen und Anionen für die Bildung von ionischen Flüssigkeiten. Reprinted from [63] Copyright (2011), with permission from Elsevier.

Kubisa gab einen ersten Überblick über die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel. Dabei ging er auf die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als recycelbare Lösungsmittel ein, wodurch diese für die „grüne Chemie“ interessant sind. Der Autor zeigte aber auch deren Verwendung als Lösungsmittel bei chemischen Reaktionen, in der sie einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion haben. Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen standen dabei im Vordergrund seiner Ausführungen.[66]

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit wurde von Guzmàn-Luzero et al. untersucht. Die Autoren testeten ionische Flüssigkeiten basierend auf Vinylimidazol hinsichtlich ihrer Eigenschaft Korrosionsprozesse zu inhibieren. Dies konnten sie im Rahmen ihrer Untersuchungen bestätigen, indem sie verschiedene

ionische Flüssigkeiten einer 1 M Schwefelsäure zusetzten, in welcher definierte Karbonstahlproben gelagert wurden. Der Inhibierungsmechanismus wurde auf die starke Absorptionsfähigkeit der oberflächenaktiven Zusätze, welche eine Schutzschicht auf der Stahloberfläche bildeten, zurückgeführt.[68]

Ionische Flüssigkeiten können in der Polymerchemie auch anderweitig verwendet werden. Scott et al. untersuchten die Möglichkeit der Beimischung von imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten als Plastisierungsmittel für Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und Poly(vinylchlorid) (PVC). Dabei zeigte sich, dass die Glasübergangstemperatur auf nahezu 0°C reduziert und die thermische Stabilität, im Vergleich zum herkömmlich verwendeten Plastisierungsmittel Di-(2-ethylhexyl)-phthalat, merklich gesteigert werden konnte.[69]

### Polyionische Flüssigkeiten

Neben dem Einsatz als Beimischungen in Polymeren, können ionische Flüssigkeiten auch als kovalent gebundene Strukturen in Polymeren zur Anwendung kommen. Solchen so genannten polymerisierten ionischen bzw. polyionischen Flüssigkeiten (PIF) wurde in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit geschenkt. Die Synthese erfolgt entweder über Polymerisation von niedermolekularer ionischer Flüssigkeiten (siehe Abbildung 28) oder über polymeranaloge Umsetzung bereits vorhandener Polymere, wobei ersteres die am häufigsten verwendete Methode zur Synthese von PIF darstellt.[63] Die Entwicklung von neuen PIF mit aufgabenspezifischen Funktionen oder Eigenschaften wird stetig vorangetrieben. In Schema 11 ist eine Übersicht kürzlich veröffentlichter PIF dargestellt.[70]

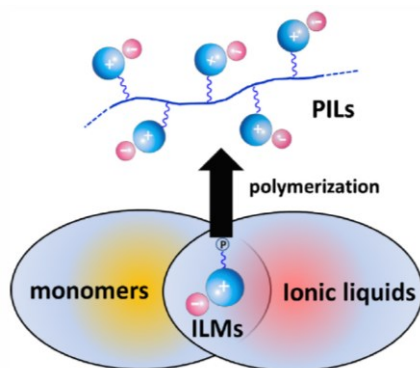


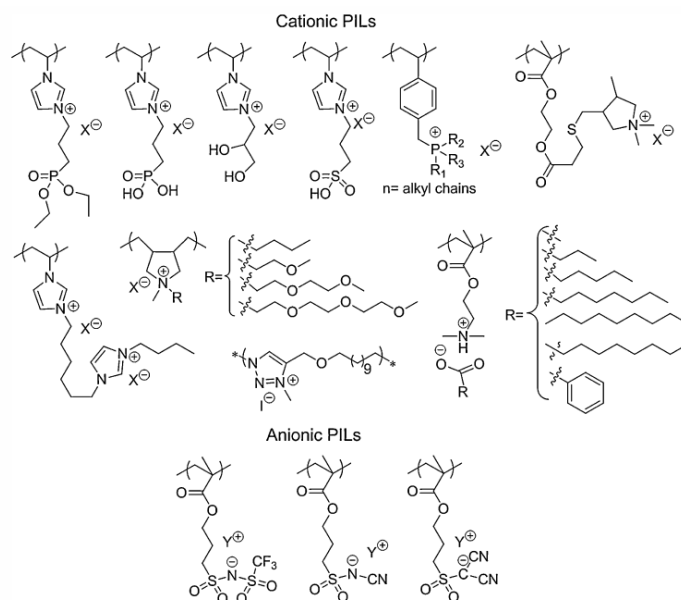
Abbildung 28: Überblick der infrage kommenden Monomere für die Synthese von polyionischen Flüssigkeiten. Reprinted from [70] Copyright (2011), with permission from Elsevier.

Anders als bei den IF sind die PIF in den meisten Fällen fest [71], besitzen jedoch im Gegensatz zu den festen Polyelektrolyten eine Glasübergangstemperatur, welche weit unter der von gewöhnlichen ionischen Gläsern liegt.[63] Polymerisierte ionische Flüssigkeiten besitzen eine ionische Leitfähigkeit, wodurch sich Einsatzgebiete in der Elektrochemie eröffnen. In den Anwendungsgebieten Batterie und Brennstoffzelle ergeben sich in Hinblick auf Dichtheit und Entflammbarkeit Vorteile gegenüber flüssigen Elektrolyten. Weiterhin ergibt sich die Möglichkeit leitfähige Materialien mit definierter Größe, Form oder Geometrie herzustellen.[63][72] Ohno et al. haben die Strukturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von (Meth)acryloyl- und N-Vinylimidazolium-basierten PIF untersucht. Sie fanden heraus, dass eine Polymerisation der Monomereinheiten von IF generell zu einem Abfall der ionischen

Leitfähigkeit führt, da nach der Polymerisation weniger mobile Ionen vorliegen und sich die Glasübergangstemperatur erhöht. Die Strukturparameter, welche die Leitfähigkeit beeinflussen sind die Art der Monomereinheiten, die Art der Kationen bzw. Anionen, die Länge der Spacermoleküle und das Vorhandensein von Netzwerken.[73]

Weitere Einsatzmöglichkeiten von PIF sind die Verwendung als Dispersionsmittel, um z.B. Nanomaterialien in wässrigen oder organischen Lösungen zu stabilisieren [74], die Möglichkeit geordnete Nano- und Mesostrukturen von ionischen Flüssigkeiten zu erhalten [63], die Synthese von porösen Materialien [75][76], die Anwendung als Kohlenstoffprecursor [77][78], der Einsatz als Separationsmittel in der Festphasenextraktion und Chromatographie [79]–[81] und der Einsatz als mikrowellenabsorbierendes Polymer [82].

In der Mehrheit der Veröffentlichungen zu PIF werden Einheiten von Imidazoliumsalzen oder deren Gegenionen polymerisiert.[83]–[91] Nur wenige Untersuchungen beschäftigen sich dagegen mit polymeranalogen Umsetzungen zum Erhalt von PIF. Tang et al. polymerisierten 1-(4-Vinylbenzyl)-3-butylimidazoliumchlorid, welches anschließend über polymeranaloge Umsetzung mit N-Butylimidazol zur Reaktion gebracht wurde. Abschließend erfolgte noch eine Anionenaustauschreaktion. Außerdem untersuchten die Autoren die CO<sub>2</sub>-Absorption der Monomereinheiten und der PIF. Dabei zeigte sich eine höhere und schnellere Absorption bei den PIF, woraus eine mögliche Verwendung der PIF als CO<sub>2</sub> Absorptionsmittel vorgeschlagen wurde.[92]



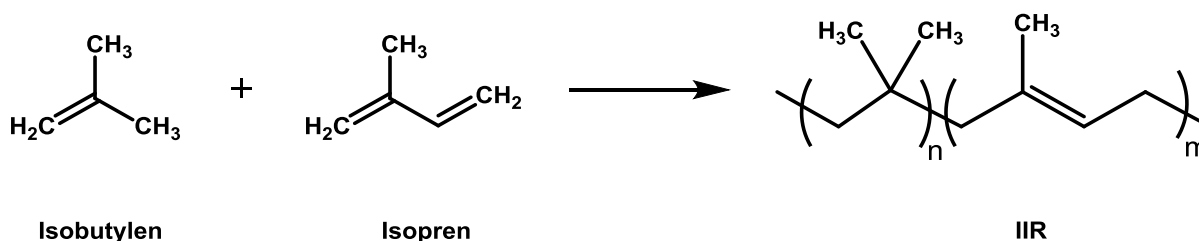
Schema 11: Überblick an kürzlich veröffentlichten PIF. Reprinted from [70] Copyright (2011), with permission from Elsevier.

Zur Anpassung der Löslichkeit oder der Glasübergangstemperatur eignen sich besonders für polyionische Flüssigkeiten Anionenaustauschreaktionen. Das ist eine einfache Methode, um ein breites Eigenschaftsspektrum für die PIF zu erhalten. Zum Einfluss der Anionen auf die Eigenschaften der PIF existieren bereits eine Vielzahl an Veröffentlichungen.[93]–[96]

Der hohe Anteil an ionischen Gruppen in PIF könnte für nichtkovalente Vernetzungen im Bereich der Selbstheilung interessant sein. Eine Verwendung von PIF für selbstheilende Materialien ist in der Literatur bis zum Start dieser Arbeit nicht beschrieben.

## 2.3 Butylkautschuk

Während hochmolekulares Polyisobutylen (PIB) bereits im Jahr 1931 von den Forschern M. Otto und Müller-Conradi entwickelt wurde (Markenname: *Oppanol®*), sind Butylkautschuke erst seit dem Jahr 1942 kommerziell erhältlich. Als Butylkautschuke werden Copolymerisate aus Isobutylen und Isopren bezeichnet (siehe Schema 12). Deshalb werden sie auch mit IIR (Isobutylen-Isopren-Kautschuke) abgekürzt.[97][98]

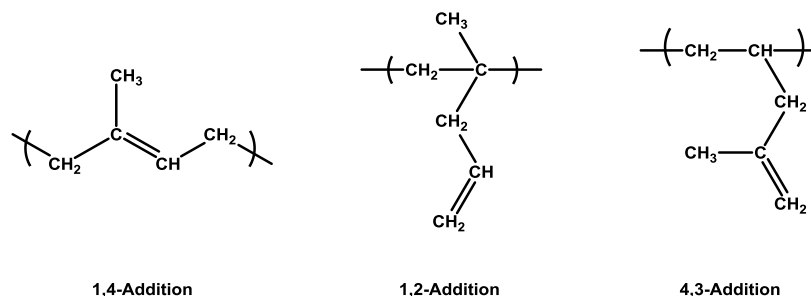


Schema 12: Struktur von Butylkautschuk (IIR) [98]

Die Synthese der IIR erfolgt über eine kationische Copolymerisation von Isobutylen und Isopren in Lösung. Dabei werden nur geringe Mengen von 0,5 bis 2,5 mol% Isopren verwendet, welches statistisch in das Polymer eingebaut wird. Aufgrund des Reglercharakters des Isoprens bei der Polymerisation muss dessen Anteil limitiert werden, um einen vorzeitigen Kettenabbruch zu vermeiden. Die Polymerisation wird mit den Lewisäuren  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{BF}_3$ , die durch Cokatalysatoren wie Wasser oder Säure aktiviert werden, katalysiert. Da die Kettenwachstumsreaktion bei Raumtemperatur mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie die Kettenübertragungsreaktion abläuft, werden bei dieser Temperatur nur Oligomere gebildet. Hochmolekulare Polymere können nur bei sehr niedrigen Temperaturen ( $-100^\circ\text{C}$ ) erhalten werden. Je tiefer die Temperatur, desto langsamer erfolgt die Kettenübertragungsreaktion, da diese stark temperaturabhängig ist. Die Molmasse nimmt umgekehrt zur Temperatur zu. [99] Für die Polymerisation kommen schwach polare organische Lösungsmittel wie Methylenchlorid oder Chloroform für eine Fällungspolymerisation oder Hexan für eine Lösungspolymerisation zur Anwendung.[98] Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass das Isopren statistisch verteilt vorliegt und mittels 1,4-Addition eingebunden ist (siehe Schema 13). Die möglichen 1,2-Additions- und 4,3-Additionsprodukte liegen nur in sehr geringen Anteilen vor. [100][101]

Butylkautschuk zeichnet sich durch eine niedrige Elastizität und eine hohe Dämpfung aus. Damit unterscheidet er sich im viskoelastischen Verhalten deutlich von Kautschuken mit vergleichbarer Glasübergangstemperatur ( $-70^\circ\text{C}$ ) wie zum Beispiel Naturkautschuk ( $-73^\circ\text{C}$ ). Er verhält sich eher wie Kautschuke deren Glasübergangstemperatur bei  $0^\circ\text{C}$  liegt. Die sperrigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Isobutyleneinheiten verringern auch oberhalb der Glasübergangstemperatur die Beweglichkeit der Kettensegmente und erhöhen die Relaxationszeit.[98] Dadurch haben Vulkanisate aus IIR bei Raumtemperatur eine niedrige Elastizität, eine hohe Dämpfung sowie eine geringe Gasdurchlässigkeit. Erst bei einer Temperatur oberhalb von  $80^\circ\text{C}$  ist das elastische Verhalten mit dem von Dienkautschuken vergleichbar.[98]

Die Vernetzungsdichte und -geschwindigkeit nehmen mit steigendem Anteil von Isopren zu. Die Sauerstoff- und Ozonbeständigkeit nehmen dagegen ab. Die Schwefelvernetzung erfolgt aufgrund der geringen Anteile an Doppelbindungen sehr langsam, weshalb eine hohe Beschleunigerkonzentration erforderlich ist. Die Molmassen sind breit verteilt und liegen im Bereich von 150 000 bis 500 000 g/mol. [98]

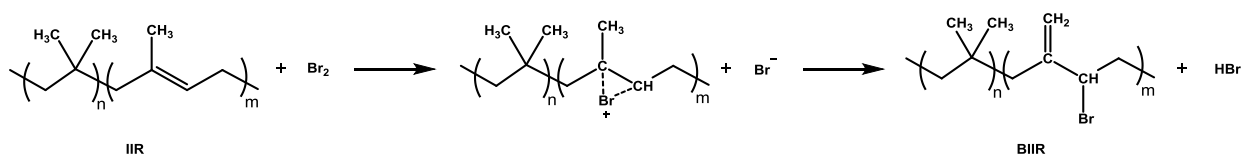


Schema 13: Möglichkeiten der Einbindung von Isopren während der Polymerisation. [100]

Die Vernetzung des IIR kann mit verschiedenen Systemen erfolgen, wie zum Beispiel über Schwefel-Beschleuniger-Systeme, Chinondioxim- oder Harz-Vernetzung. Dabei ergeben sich je nach Vernetzungssystem unterschiedliche Eigenschaftsprofile und Anwendungsbereiche. [98]

### 2.3.1 Halobutylkautschuk

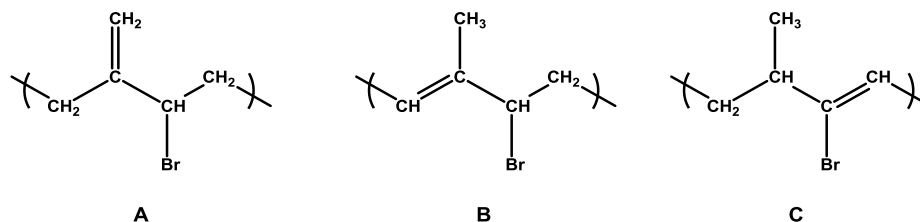
Als Halobutylkautschuke werden halogenierte Butylkautschuke wie Brombutylkautschuk (BIIR) oder Chlorbutylkautschuk (CIIR) bezeichnet. Dabei wird ein Wasserstoffatom der Isopreneinheit durch Brom oder Chlor substituiert (siehe Schema 14). Erste Arbeiten zur Herstellung, Vernetzung und Anwendung von halogenierten Butylkautschuken wurden von R.T. Morrissey zwischen 1953 und 1958 durchgeführt. [98][102][103][104] Unter dem Namen Hycar 2202 brachte die B.F. Goodrich Chem. Comp. Brombutylkautschuk im Jahr 1955 erstmals auf den Markt. Chlorbutylkautschuk wird seit 1961 von der Exxon Chem. Comp. hergestellt. [98][105]



Schema 14: Halogenierung des IIR an den Isopreneinheiten am Beispiel von Brom. [98]

Die Umsetzung erfolgt in einem kontinuierlichen Prozess unter Einwirkung von elementarem Brom oder Chlor in Lösung (siehe Schema 14). In einer elektrophilen Substitutionsreaktion reagiert das Halogen mit den Isopreneinheiten des IIR unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom. [98][106] Die sich bei der Reaktion bildende Säure wird mit wässriger Lauge neutralisiert und abgetrennt. Während der Substitution kommt es zu einer Umlagerung der Doppelbindung und zur Bildung von drei Isomeren (A, B, C) (siehe Schema 15). [107] Es wurde nachgewiesen, dass die Doppelbindung erhalten bleibt, dass

das Halogen zu mehr als 95 % in der Allylstellung vorliegt und dass das Isomer A besonders reaktiv ist. [98]



Schema 15: Isomere Strukturen der Doppelbindung der bromierten Isopreneinheiten. [98][107]

Die herausragenden Eigenschaften des Butylkautschuks bestehen auch bei den Halobutylkautschuken, jedoch ergeben sich aufgrund der höheren Reaktivität folgende Vorteile [98]:

- kovulkanisierbar mit Dienkautschuken
- Verwendung von unterschiedlichen Vernetzungssystemen, wie z.B. mit Diaminen oder Peroxiden
- höhere Vernetzungsdichte als Butylkautschuk
- bessere Hitzebeständigkeit als IIR

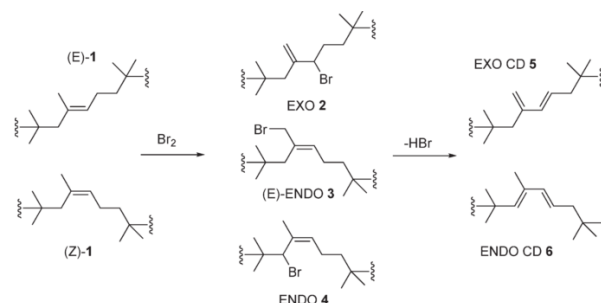
Vor allem die Kovulkanisierbarkeit mit Dienkautschuken führte zur Hauptanwendung des Halobutylkautschuks in der Reifenherstellung. Kombiniert mit der niedrigen Gasdurchlässigkeit sind diese optimal geeignet als Innenschicht für schlauchlose Reifen (BIIR, CIIR) oder für Reifenseitenwände (CIIR). [98] Weitere Eigenschaften und Anwendungen von Elastomere aus Halobutylkautschuk sind in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Anwendung und Eigenschaften von BIIR- und CIIR-Elastomeren. [98]

Anwendung von BIIR- oder CIIR-Elastomeren	Wichtige Eigenschaften
Innenschicht für schlauchlose Reifen	Luftundurchlässigkeit, Kovulkanisation
Pharmazeutische Stopfen und Verschlüsse	Geringer Bedarf an Vernetzungsagenzien; Gasundurchlässigkeit; chemische Beständigkeit
Dichtungen	Hitze- und Chemikalienbeständigkeit
Förderbänder, Schläuche	Hitze- und Chemikalienbeständigkeit

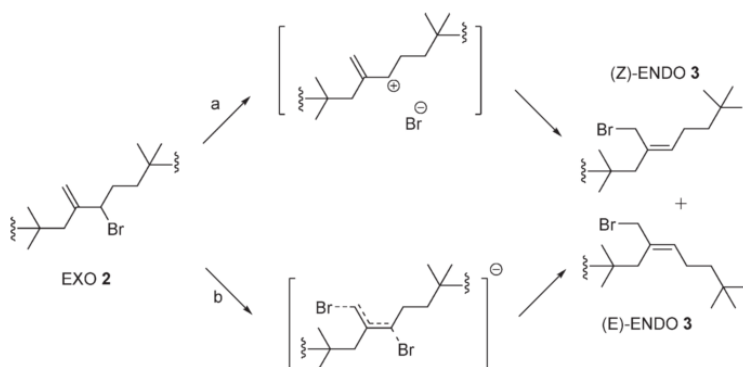
### 2.3.1.1 NMR-spektroskopische Aufklärung der Struktur von Brombutylkautschuk

Die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu Brombutylkautschuk stammen von Chu, Watson und Vukov aus dem Jahr 1987. [108] Es gelang die Strukturaufklärung von Chlor- und Brombutylkautschuk mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Aus der Verwendung von Modellkomponenten wurde geschlussfolgert, dass das *Exo*-Brombutyl-Isomer in beiden Halobutylkautschuken dominant vorliegt und dass noch unhalogenierte Isopreneinheiten vorhanden sind. Für den Brombutylkautschuk wurden außerdem Anteile von *Endo*-Brombutyl-Isomer gefunden.



Schema 16: Brombutyl-Isomere und Reaktionsprodukte nach Malmberg et al. Reprinted with permission from [109]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Cheng et al. [110] bestätigten die Zuordnung von Chu et al. und konnten auch Signale dem *Endo*-Brombutyl-Isomer zuordnen. Die *Z-E*-Isomerie der Brombutylstruktur wurde von ihnen nicht aufgedeckt. Parent et al. [111] untersuchten die thermische Stabilität des BIIR. Bei der thermischen Behandlung des BIIR erfolgte eine Isomerisierung der *Exo*-Brombutyl-Form zum *Endo*-Brombutyl-Isomer, welches thermisch stabiler ist. Weiterhin konnte eine Eliminierung von Bromwasserstoff ( $\text{HBr}$ ) beobachtet werden.



Schema 17: Isomerisierungsstrategien von *exo*-Brombutyl zu *endo*-Brombutyl. Reprinted with permission from [109]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Malmberg et al. [109] untersuchten die Isomerisierung und Eliminierungsreaktion des BIIR mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie. In Schema 16 sind die Reaktionsprodukte und die Isomere aus der Bromierung und der Eliminierung dargestellt. Neben der nach der Halogenierung dominant vorliegenden *Exo*-Form des BIIR existieren noch 2 weitere Isomere, das (E)-Endo- und (Z)-Endo-Isomer (vgl. Schema 17).

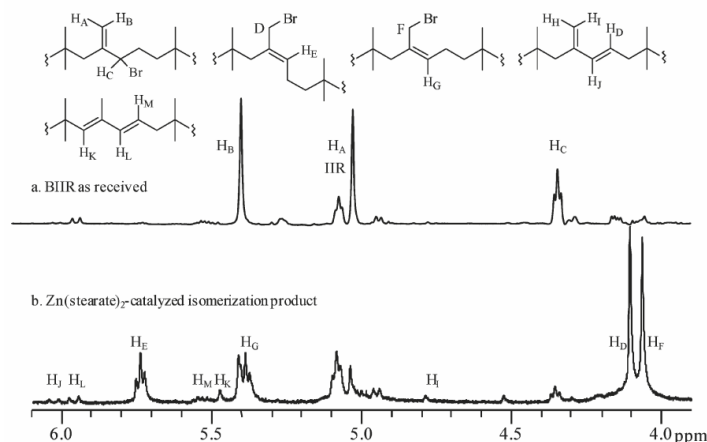
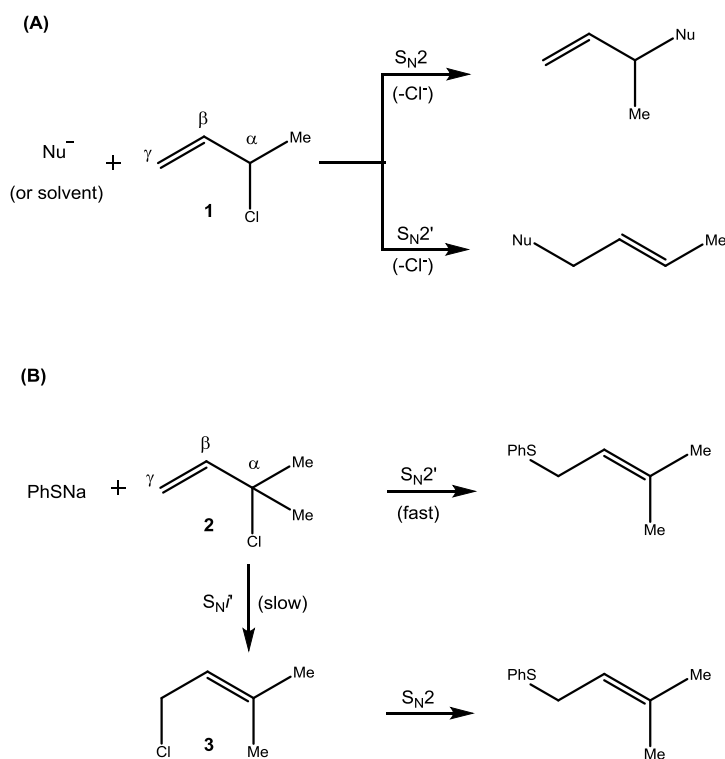


Abbildung 29:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von BIIR: (a) kommerzielles BIIR (wie erhalten, LANXESS BB2030); (b) mit Zinkstearat isomerisierter BIIR (in Lösung). Reprinted with permission from [109]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Mithilfe von Zinkstearat wurde die Isomerisierung in Lösung vorangetrieben und mittel NMR-Spektroskopie untersucht. Die Zuordnung der relevanten Signale zu den Strukturen ist in Abbildung 29 zu sehen. Neben den bromierten Isopreneinheiten wurden auch nichtbromierte Einheiten nachgewiesen. Malmberg et al. gelang damit die vollständige Strukturaufklärung des BIIR und seiner Isomere.

### 2.3.1.2 Ionische Modifizierung von Brombutylkautschuk

Durch die Bromierung des IIR wird nicht nur eine bessere Vernetzung mit Schwefel und anderen Systemen erreicht, sondern die bromierten Isopreneinheiten sind nun für mögliche Substitutionsreaktionen zugänglich. Normalerweise läuft dies über einen  $S_N2$ -Mechanismus, jedoch fanden de la Mare und Vernon bzw. Bordwell et al. heraus, dass bei sterischer Hinderung am  $\alpha$ -Kohlenstoff der nukleophile Angriff am  $\gamma$ -Kohlenstoff erfolgen kann. Dieser verläuft über eine sogenannte abnormale bimolekulare nukleophile Substitution ( $S_N2'$ ) (siehe Schema 18).<sup>[112][113][114]</sup> Untersucht wurde der Reaktionsverlauf an  $\alpha$ -Methallylchlorid (**1**) mit unterschiedlichen Nukleophilen (A). In wenigen Fällen wurde das Produkt nach dem  $S_N2'$ -Mechanismus gefunden. Jedoch konnte dieser Reaktionsweg bei Austausch der  $\alpha$ -Methylgruppe durch eine  $\alpha$ -*t*-Butylgruppe oder eines weiteren Chloratoms vermehrt festgestellt werden. Auch bei der Verwendung von **2** wurde eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit des  $S_N2'$ -Mechanismus gegenüber des  $S_N2$ -Mechanismus gefunden (B). Weiterhin vermuteten die Autoren, dass eine Umlagerung ( $S_Ni'$ )(**3**) mit anschließender  $S_N2$ -Reaktion erfolgen kann.

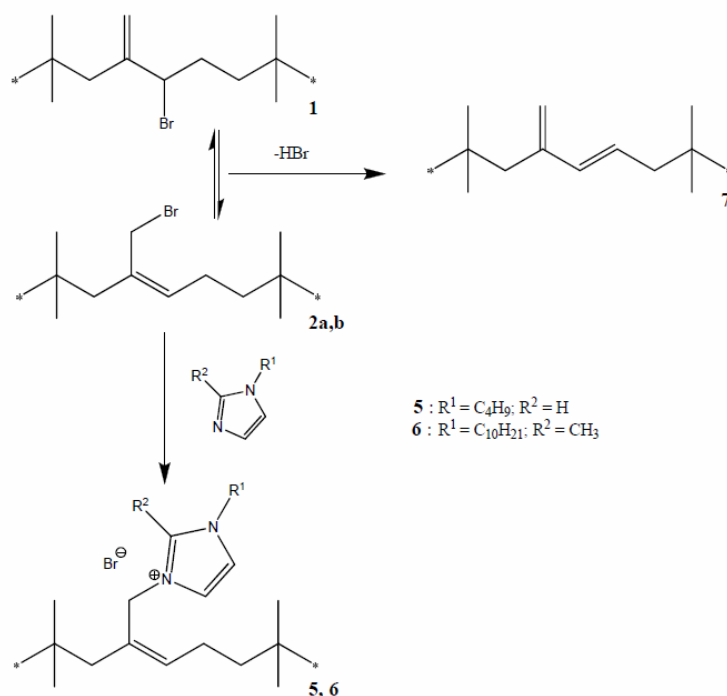


Schema 18: Reaktionsprodukte eines nukleophilen Angriffs nach  $S_N2$  und  $S_N2'$ . Nachgezeichnet nach Reprinted (adapted) with permission from [114]. Copyright (1987) American Chemical Society.



Aus der Literatur sind ionische Modifizierungen des BIIR bekannt. Porter untersuchte im Rahmen seiner Masterthesis die ionische Modifizierung mit Imidazolverbindungen.[115][116] Dabei ging es sowohl um die Entwicklung von Ionomeren, als auch um kovalent vernetzte Elastomersysteme. Die Allylbromidgruppe des BIIR ist für eine nukleophile Substitution mit Imidazolverbindungen einfach zugänglich. Dafür erfolgt zunächst eine Isomerisierung des *Exo*-Brombutyl zu *E-Z-Endo*-Brombutyl vergleichbar mit der  $S_N1'$ -Umlagerung aus Schema 18, da eine Reaktion des *Exo*-Brombutyl-Isomers sterisch gehindert ist. In Schema 19 ist die Alkylierung von Alkylimidazol von BIIR dargestellt. Bei der Isomerisierung, welche thermisch induziert werden kann, kann es auch zu Eliminierungsreaktionen kommen. Dadurch wird der Anteil der alkylierbaren Imidazoleinheiten vermindert.

Mittels NMR-Spektroskopie wurde die Umsetzung nachgewiesen. Dabei konnten mit Hilfe von Modellsubstanzen die Signale zugeordnet werden (Abbildung 30). Im oberen Spektrum ist die Modellverbindung in beiden isomeren Formen dargestellt, während das untere Spektrum den modifizierten BIIR aufzeigt. Das Signal der unreaktiven Isopreneinheiten ist im Spektrum deutlich erkennbar (IIR).



Scheme 2.1: N-alkylation of alkylimidazole with BIIR

#### Schema 19: N-Alkylierung von Alkylimidazol mit BIIR. [116]

Neben der Verwendung von Imidazolverbindungen für die Modifizierung des BIIR untersuchte die Arbeitsgruppe von Parent et al. ebenfalls Triphenylphosphan und tertiäre Amine.[117] Das lösungsmittelfreie Ersetzen von Brom mit diesen Nukleophilen konnte erreicht werden, wobei sich zeigte, dass ein geringer Zusatz von bereits umgesetzten BIIR zur Ansatzmischung die notwendige Isomerisierung katalysiert und damit eine vollständige Umsetzung ohne Nebenprodukte gelang.

Bei der Verwendung von Imidazol oder Bisimidazol konnte eine kovalente Vernetzung des BIIR nachgewiesen werden. [116] Auch die von Porter et al. hergestellten Ionomere wiesen eine starke physikalische Vernetzung auf, der Aspekt der Selbstheilung wurde von den Autoren nicht beschrieben.

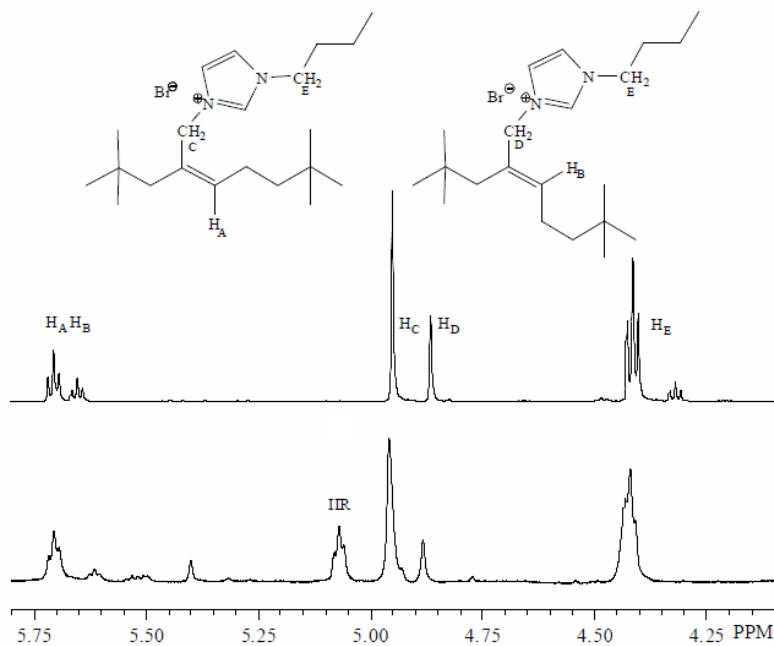
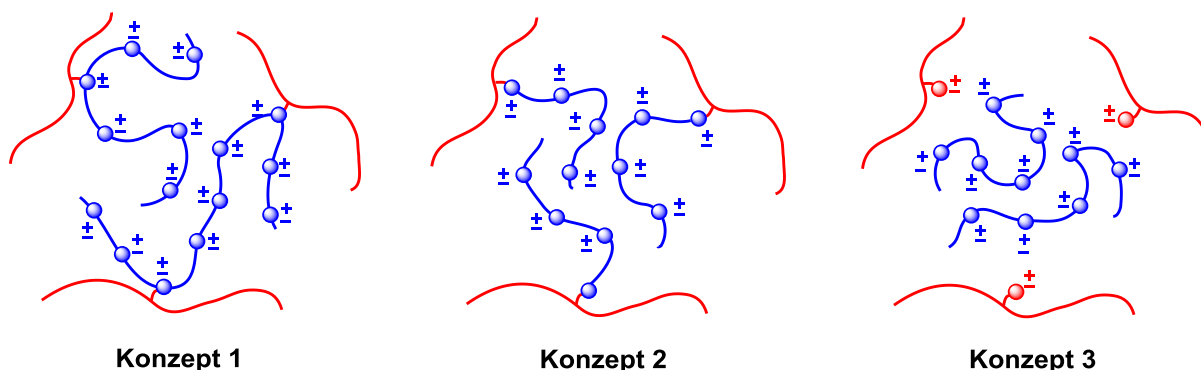


Abbildung 30: Tieffeldregion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von PMN-g-BIM (oben) und IIR-g-BIM (unten) in CDCl<sub>3</sub>. [116]

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Malmberg et al. und Parent et al. zur Isomerisierung und Imidazolmodifizierung von BIIR sind hochrelevant für die eigenen Arbeiten und wurden bei der Interpretation der Spektren der in dieser Arbeit ionisch modifizierten PIIR-Proben hinzugezogen.

### 3 Ergebnisse und Auswertung

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Modifizierung des Brombutylkautschuks X2 (BIIR) von LANXESS® mit polyionischen Flüssigkeiten (PIF) zum Erhalt von selbstheilenden Eigenschaften im Fokus. Dafür ist es notwendig den BIIR grundlegend hinsichtlich seiner chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Durch das Vorhandensein von bromierten Isopreneinheiten ergeben sich Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung, welche in dieser Arbeit genutzt wurden. Dabei wurden im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Konzepte (Abbildung 31) zur ionischen Modifizierung des BIIR und zur Erlangung von selbstheilenden Eigenschaften untersucht.

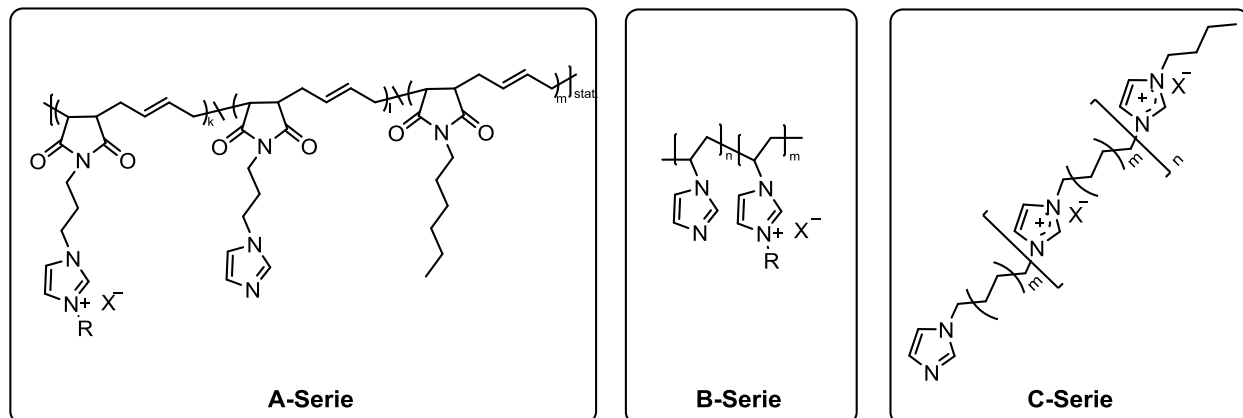


**Abbildung 31:** Schematische Darstellung der drei Konzepte zur ionischen Modifizierung von Brombutylkautschuk. (Rot: BIIR; Blau: Polyionische Flüssigkeit; blaue/rote Punkte: Ionische Gruppen)

In Abbildung 31 sind die drei Konzepte zur Modifizierung von Brombutylkautschuk schematisch dargestellt. Die Konzepte umfassen das Einmischen von polyionischen Flüssigkeiten und niedermolekularen Verbindungen in den BIIR. Anschließend soll eine Reaktion dieser mit den bromierten Isopreneinheiten des BIIR für die Pfropfung durchgeführt werden. Konzept 1 umfasst dabei die direkte Pfropfung der PIF, wobei eine kovalente Vernetzung möglich ist. Dadurch sind die PIF bzw. deren ionische Gruppen in ihrer Beweglichkeit begrenzt. In Konzept 2 sollen die PIF ebenfalls direkt an den BIIR gepfropft werden. Jedoch soll das nur einseitig erfolgen, wodurch der Schwanz der PIF frei in der BIIR-Matrix beweglich bleibt. Eine kovalente Vernetzung soll somit verhindert werden. In Konzept 3 wiederum sollen zunächst alle reaktiven Gruppen des BIIR mit niedermolekularen Verbindungen unter Bildung von ionischen Gruppen gepfropft werden. Anschließend sollen die PIF in den modifizierten BIIR gegeben werden. Dadurch wäre eine freie Beweglichkeit der PIF-Phase im BIIR möglich und eine kovalente Vernetzung unterbunden. Die ionischen Gruppen in allen drei Konzepten können sich zu ionischen Clustern zusammenfinden, wodurch eine reversible physikalische Vernetzung erreicht wird. Genau diese Reversibilität soll den selbstheilenden Charakter bilden, da sich die Cluster immer wieder neu bilden können.

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war die Synthese, Modifizierung und Charakterisierung von polyionischen Flüssigkeiten für die Verwendung in den drei unterschiedlichen Konzepten. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Verträglichkeit der polaren ionischen Gruppen mit dem unpolaren BIIR. Die verwendeten polyionischen Flüssigkeiten für die 3 Konzepte unterscheiden sich hinsichtlich der

Struktur und werden in den weiteren Ausführungen durch die Serienbezeichnung A, B und C gekennzeichnet. Dabei basiert die A-Serie auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid), die B-Serie auf Polyvinylimidazol und die C-Serie auf 1-Chlor- bzw. 1-Bromhexylimidazol (siehe Abbildung 32). Die polyionischen Flüssigkeiten basierend auf der A- und B-Serie wurden für die Konzepte 1 und 2 verwendet. Die C-Serie fand ausschließlich in Konzept 3 Verwendung.



**Abbildung 32:** Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten polyionischen Flüssigkeiten. A-Serie basierend auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid), B-Serie basierend auf Polyvinylimidazol, C-Serie basierend auf 1-Halogenhexylimidazol.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst der Brombutylkautschuk genauer vorgestellt und charakterisiert, bevor im Anschluss die Synthese der polyionischen Flüssigkeiten der A-, B- und C-Serie, sowie deren Charakterisierung im Vordergrund stehen. Mit diesen Erkenntnissen werden dann die verschiedenen polyionischen Flüssigkeiten in den Konzepten 1 bis 3 zur Modifizierung des BIIR verwendet. Dabei steht zunächst besonders die chemische, thermische und mechanische Charakterisierung der Blendmaterialien im Vordergrund, bevor deren Selbstheilungseigenschaften diskutiert werden.

### 3.1 Charakterisierung des Brombutylkautschuks

Bisherige Erkenntnisse aus der Literatur zum Brombutylkautschuk X2 (BIIR) wurden im theoretischen Teil bereits erläutert. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete BIIR wurde von LANXESS® bereitgestellt. Die wichtigsten Daten aus dem Sicherheitsdatenblatt des Unternehmens sind in Tabelle 2 dargelegt.

Tabelle 2: Daten zum Brombutylkautschuk X2 aus dem Sicherheitsdatenblatt von LANXESS®

Eigenschaften	Nennwert	Einheit	Testmethode
<b>Mooney Viskosität</b>	46 ± 4	MU	ISO 289 / ASTM D 1646
<b>Flüchtige Bestandteile</b>	max. 0,7	wt %	ISO 248 / ASTM D 5668
<b>Aschegehalt (total)</b>	max. 0,7	wt %	ISO 247 / ASTM D 5667
<b>Bromgehalt</b>	1,80 ± 0,20	wt %	(*)
<b>Antioxidantien (nicht färbend)</b>	min. 0,03	wt %	(*)
<b>Stabilisatoren</b>	1,3 ± 0,3	wt %	(*)
<b>Dichte</b>	0,93	g/cm <sup>3</sup>	-

(\*) LANXESS Standard Testmethode

Da dieser jedoch großtechnisch hergestellt wird und mit nicht genau angegebenen Antioxidationsmitteln und Stabilisatoren versetzt wurde, soll in den nächsten Abschnitten dieser BIIR chemisch, mechanisch und thermisch untersucht werden.

#### 3.1.1 Struktur und Eigenschaften des BIIR

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, ist der industriell erhältliche BIIR mit Antioxidantien, Stabilisatoren und Asche versetzt. Im Folgenden wird besonders auf die Zusammensetzung und Löslichkeit des BIIR eingegangen. Der unpolare BIIR ist besonders gut in Toluol, Chlorbenzol und Chloroform löslich. Weitere weniger geeignete Lösungsmittel sind Dichlormethan und Tetrahydrofuran. Laut Literatur enthält der Brombutylkautschuk 1-2 mol% Isopreneinheiten und laut der Analyse von LANXESS ca. 1,8 wt% Brom. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kann der Anteil der Isopreneinheiten und der Anteil der bromierten Isopreneinheiten bzw. des Bromgehalts berechnet werden. Dafür ist es notwendig, die Signale der relevanten Protonen zuzuordnen. Im theoretischen Teil dieser Arbeit sind die verschiedenen Isomere des BIIR, welche aus der Literatur bekannt sind, aufgeführt. In Abbildung 33 ist das Spektrum des unbehandelten BIIR dargestellt. Das Spektrum wurde in deuteriertem Chloroform gemessen und über das Lösungsmittelsignal bei 7,27 ppm geeicht. Die größten Intensitäten liefern erwartungsgemäß die Protonen der CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen der Isobutyleneinheit (Signale H5 und H6 im Spektrum).

Die relevanten Signale der Isopreneinheiten des BIIR sind im Bereich zwischen 4 und 5,5 ppm mit deutlich niedrigerer Intensität zu finden. Der BIIR enthält sowohl bromierte (Signale H1, H2 und H3 im Spektrum), als auch nichtbromierte (Signal H4 im Spektrum) Isopreneinheiten. Die bromierten

Isopreneinheiten liegen in der Ausgangsprobe ausschließlich als *Exo*-Brombutyl Isomer vor. Dieses Isomer ist das kinetisch bevorzugte Produkt der Bromierung des Butylkautschuks.[117]

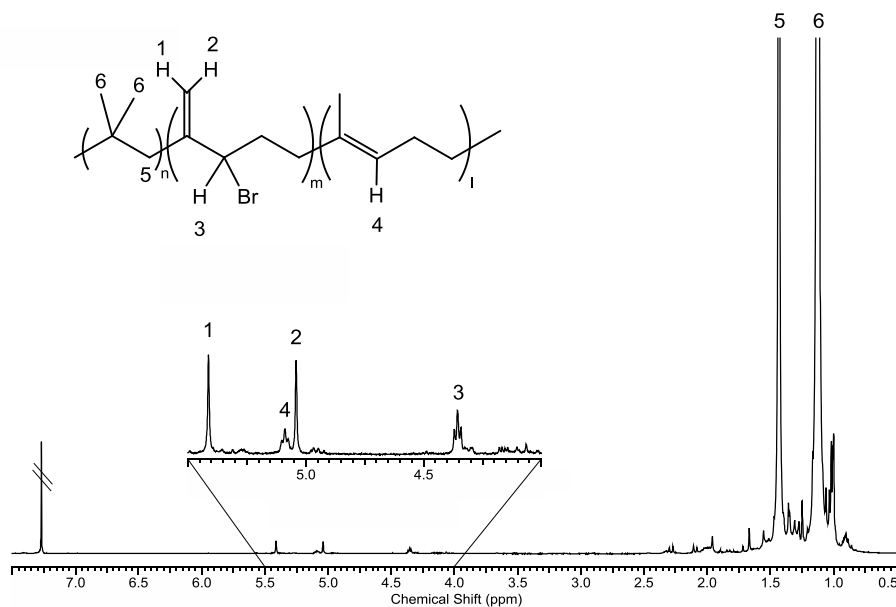
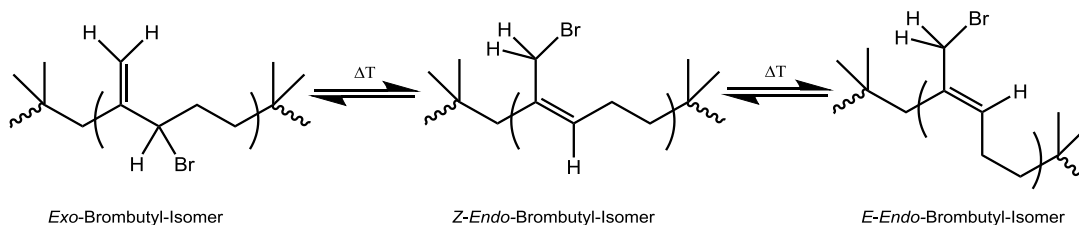


Abbildung 33:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Brombutylkautschuk X2 von LANXESS® ohne Vorbehandlung in  $\text{CDCl}_3$ .

In Schema 20 sind die verschiedenen isomeren Formen des BIIR aufgezeigt. Der *Exo*-Brombutyl kann durch Temperatureinwirkung zu den thermodynamisch stabileren *Endo*-Brombutyl-Isomeren umgewandelt werden. Dabei befindet sich das Brom außenständig an der Methylgruppe, wobei durch die Doppelbindung eine *E*-*Z*-Isomerie vorliegt.



Schema 20: Isomere Formen der bromierten Isopreneinheiten im BIIR.

In Abbildung 34 ist das NMR-Spektrum von thermisch behandeltem BIIR aufgezeigt. Der BIIR wurde dafür für 2 h bei 120 °C getempert. Dargestellt ist nur ein Ausschnitt des Spektrums, in dem sich die relevanten Signale der bromierten Isopreneinheiten zeigen. Im Vergleich zum Spektrum in Abbildung 33 sind deutlich mehr Signale zu erkennen. Diese stammen von der bereits erwähnten Bildung der isomeren Formen des BIIR.

Die Zuordnung der Signale erfolgte nach Angaben aus der Literatur.[100][101][115][118] Aus der Signalzuordnung der Spektren lässt sich über die Intensität und die Wertigkeit der Signale die Zusammensetzung des BIIR berechnen. In Tabelle 3 ist die berechnete Zusammensetzung des BIIR im Vergleich mit den angegebenen (LANXESS®) Werten aufgezeigt. Die berechneten Werte für die Isobutyl- und die Isopreneinheiten sind vergleichbar mit den angegebenen Werten von Lanxess. Der aus dem NMR Spektrum berechnete Gehalt an Brom weicht jedoch deutlich (ca. 33%) von dem

angegebenen Wert von LANXESS ab. Diese Abweichung kann mehrere Ursachen haben. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die angewendete Testmethode von LANXESS nicht spezifisch für die Bromeinheiten des bromierten Isoprens ist, sondern auch andere bromhaltige Zusätze detektiert werden.

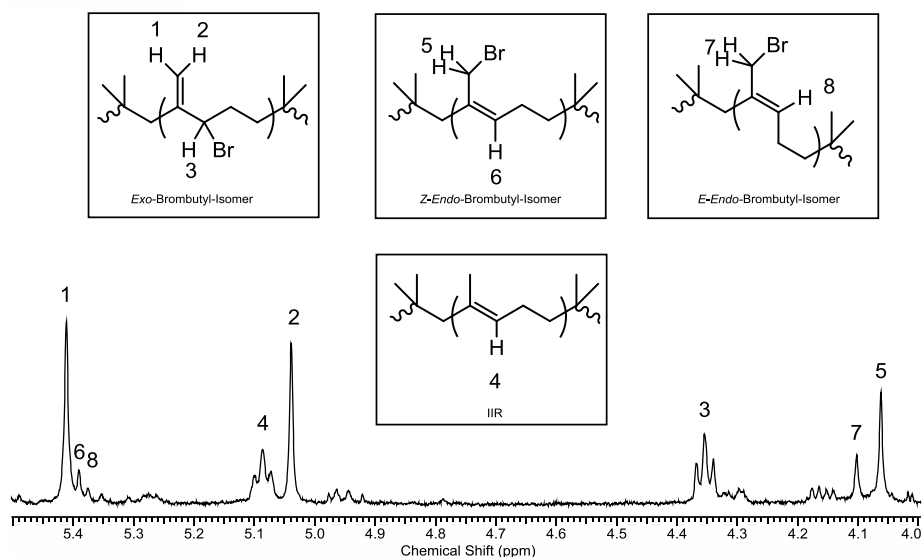


Abbildung 34:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von thermisch behandelten BIIR in  $\text{CDCl}_3$ .

Von LANXESS werden keine speziellen Angaben zu den Antioxidantien und Stabilisatoren gemacht. Auch können Bromsalze in der Kautschukmischung als Verunreinigungen enthalten sein. Des Weiteren können aufgrund langer Lagerzeiten des BIIR z.B. durch UV-Strahlung Dehydrohalogenierungsreaktionen, also Abbaureaktionen, der Bromgruppen stattfinden. Der dabei entstehende Bromwasserstoff würde zwar von den Stabilisatoren und Antioxidantien abgefangen werden, damit es zu keinen weiteren Abbaureaktionen des BIIR kommt, hätte aber auch Auswirkungen auf den Anteil an bromierten Isopreneinheiten.

Tabelle 3: Zusammensetzung des BIIR berechnet aus dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum im Vergleich zu den Angaben von LANXESS.

Probe	Isobutyleneinheiten [mol%]	Isopreneinheiten (total) [mol%]	Bromgehalt [wt%]
BIIR (Angaben von LANXESS)	ca. 98-99	ca. 1-2	$1,80 \pm 0,20$
BIIR	98,64	1,36	1,16
BIIR getempert	98,62	1,38	1,22

### 3.1.2 Thermisches Verhalten des BIIR

Der Brombutylkautschuk wurde u.a. mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Damit sollten die Glasübergangstemperatur, die Temperatur des maximalen Abbaus sowie weitere thermische Effekte aufgedeckt werden.

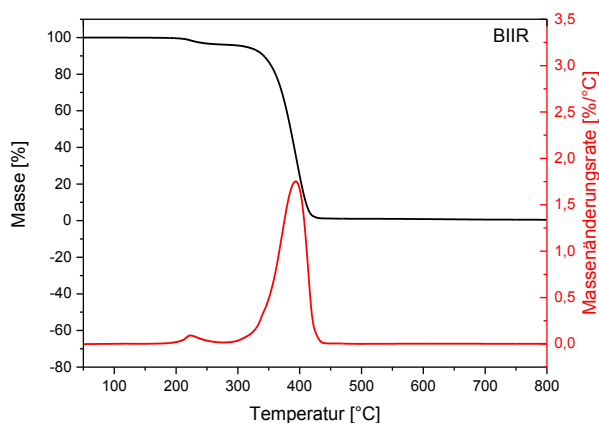


Abbildung 35: Ergebnis der TGA Untersuchung von BIIR.

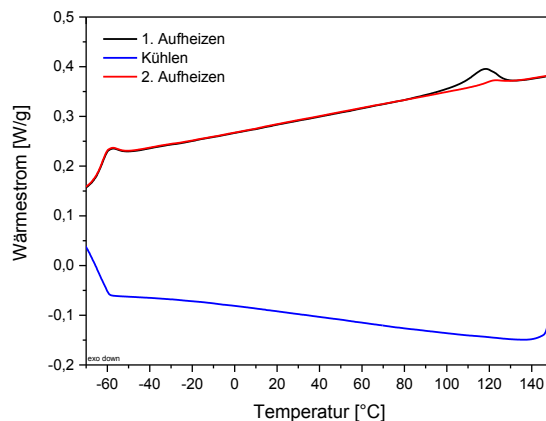


Abbildung 36: DSC-Kurve BIIR aufgenommen mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min.

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse der TGA dargestellt. Aus der Analyse geht hervor, dass ein Abbau des BIIR schon bei ca. 160 bis 170 °C beginnt. Das Maximum dieser kleineren Abbaustufe liegt bei 223 °C und ist vermutlich auf die thermisch instabilen bromierten Isopreneinheiten und einige Zusätze zurückzuführen. Nach der ersten Abbaustufe beträgt der Masseverlust ca. 3,8 %. Die zweite (Hauptabbaustufe) beginnt bei ca. 280 bis 290 °C und hat ihr Maximum bei 394 °C. In dieser Stufe erfolgt der Abbau von 95 % und ist der Isobutylenhauptgruppe zuzuschreiben. Aus den Daten der TGA kann eine maximale thermische Belastung des BIIR bis 160 °C abgeleitet werden. Ab dieser Temperatur beginnt der schrittweise Abbau des BIIR.

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse der DSC für den Brombutylkautschuk dargestellt. Die Glasübergangstemperatur des BIIR liegt bei -63 °C. Zusätzlich sind im Aufheizen endotherme Übergänge bei ca. 122 °C zu beobachten. Der Ursprung dieser Übergänge ist nicht eindeutig zuzuordnen. Jedoch zeigt zum Beispiel das Calciumstearat, welches als Stabilisator eingemischt ist, einen ähnlichen Übergang bei 125 °C. [119] Dieser geht ebenfalls mit keinem Masseverlust einher und als Ursache wird in der Literatur ein Kollabieren des Kristallgitters angegeben. Das wurde anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen bestätigt. Eine weitere Möglichkeit wäre eine strukturelle Umlagerung der Isopreneinheiten, wie z.B. eine Isomerisierung. Jedoch konnte mittels NMR-Spektroskopie keine signifikante Veränderung in der Struktur des BIIR festgestellt werden.

#### 3.1.3 Mechanisches Verhalten des BIIR

Die Untersuchung des dynamisch-mechanischen Verhaltens des BIIR erfolgte mittels Rheologie, Dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) und anhand von Zugversuchen. Dies sollte dazu dienen das Material besser zu verstehen und die Veränderungen im Verhalten der später in dieser Arbeit beschriebenen Blends des BIIR mit polyionischen Flüssigkeiten beschreiben zu können. Die rheologischen Untersuchungen erfolgten an einem oszillierenden Vulkameter, bei dem das elastische Drehmoment bei thermischer und dynamischer Belastung der Probe bestimmt wurde. Dabei wurde der BIIR bei unterschiedlichen Temperaturen (100 °C, 120 °C, 140 °C, 150 °C und 160 °C) für eine Stunde oszillierend verformt. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 37 dargestellt. Alle Kurven zeigen zunächst einen



Anstieg des Drehmoments, da der BIIR zunächst bei höherer Temperatur dynamisch verformt wird. Bei höheren Temperaturen kommt es nach dem schnellen Anstieg noch einmal zu einem Abfall im Drehmoment. Dieser rührt von dem „Aufschmelzen“ der Probe, da diese erst die Temperatur des Messvorganges annehmen muss. Nach dem Anstieg wird die Plateauphase erreicht, in der sich ein Gleichgewicht einstellt und sich das Drehmoment nicht mehr verändert. Aus den Daten geht hervor, dass bei 100 °C das höchste Drehmoment mit ca. 2,6 dNm erreicht wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur das maximale Drehmoment abnimmt. Dies liegt darin, dass der BIIR mit steigender Temperatur weniger viskos wird und damit die mechanische Belastbarkeit abnimmt. Bei den Daten für 160 °C ist eine Abnahme des Drehmoments, nach Erreichen eines Maximums, über die Zeit zu beobachten. Dieser rührt von einem Abbau des BIIR. Wie schon bei den thermischen Untersuchungen des BIIR beschrieben, startet der Abbau von BIIR bei ca. 160 °C. Dies wird von den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen bestätigt. Durch den Abbau des BIIR sinkt zudem die mechanische Belastbarkeit, was durch einen kontinuierlichen Abfall im Drehmoment verdeutlicht wird.

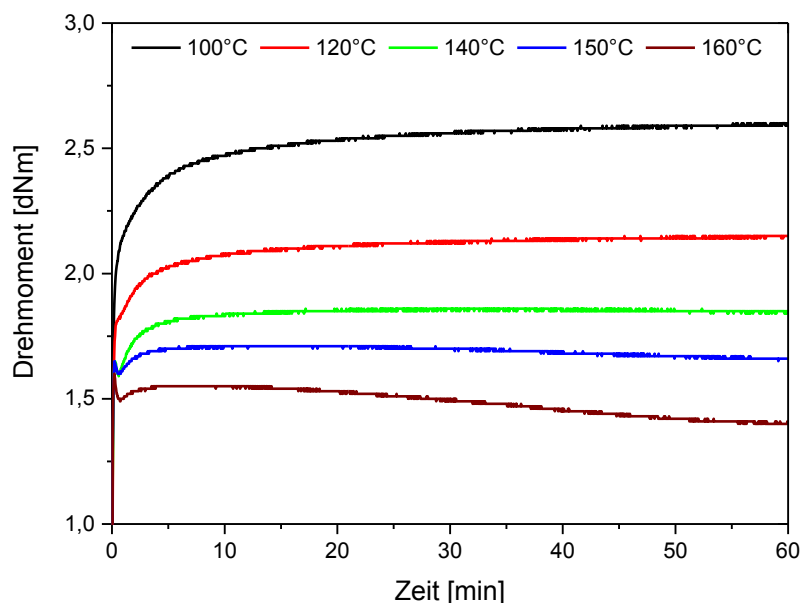


Abbildung 37: Elastisches Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit aus den Isothermen rheologischen Untersuchungen.

Eine weitere Untersuchungsmethode ist die DMA, mit der das viskoelastische Verhalten des Brombutylkautschuks beschrieben werden kann. Dafür wurde der BIIR zu 2 mm dicken Platten gepresst, aus denen Standard DMA Probekörper gestanzt wurden. In Abbildung 38 ist der Speichermodul ( $E'$ ) und der Verlustmodul ( $E''$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Im Speichermodul ist zunächst ein langsamer Abfall zu beobachten, welcher im Bereich der Glasübergangstemperatur stark zunimmt. Im Gegensatz dazu steigt das Verlustmodul im Bereich von  $T_g$  auf ein Maximum und fällt anschließend wieder ab. Dies liegt daran, dass die Energie zur Erhöhung der Kettenbeweglichkeit verwendet wird und nicht wieder zurückgegeben werden kann. Nach dem Durchlauf des Glasübergangsbereichs sinken die Module wieder ab und es wird das Gummiplateau erreicht. In diesem Bereich wird die eingebrachte mechanische Energie während der Deformation vollständig gespeichert und wieder abgegeben. Ein weiteres Absinken des Speichermoduls und gleichzeitiges Ansteigen des Verlustmoduls bei höheren Temperaturen wird durch ein elastisches Fließen des BIIR verursacht. Der BIIR ist so weich, dass die

mechanische Energie aus der Deformation nicht vollständig zurückgegeben werden kann. Da der BIIR nicht kovalent vernetzt ist, ist ein solches Fließen des Materials bei höheren Temperaturen zu erwarten.

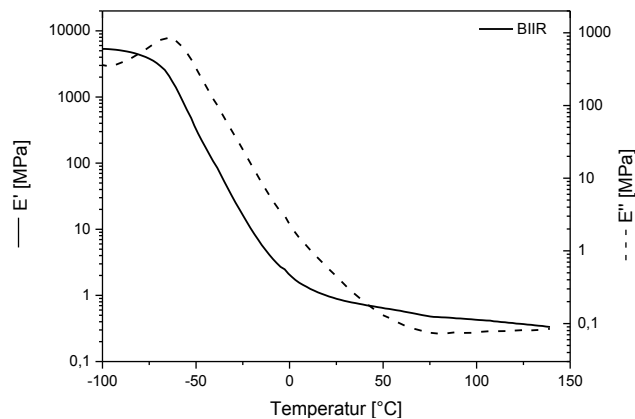


Abbildung 38: Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur für BIIR aus der DMA Untersuchung.

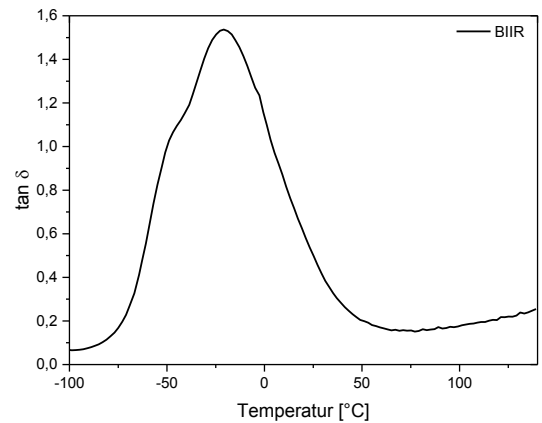


Abbildung 39: Verlustfaktor ( $\tan \Delta$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für BIIR aus der DMA Untersuchung.

In Abbildung 39 ist der Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für BIIR aufgetragen. Auch hier ist ein Maximum im Bereich der Glasübergangstemperatur des BIIR zu beobachten. Unterhalb des Maximums ist eine kleine Schulter zu erkennen. Diese wird durch die  $\beta$ -Relaxation, das heißt, durch die Bewegung der freien kürzeren Kettenenden verursacht.[120] Das ist für Brombutyl- als auch für Butylkautschuk typisch. Ebenfalls typisch für diese Kautschuke ist der sehr breite Glasübergangstemperaturbereich. Der Anstieg im Rubberplateaubereich ist auf das viskose Fließen des Materials zurückzuführen.[121]

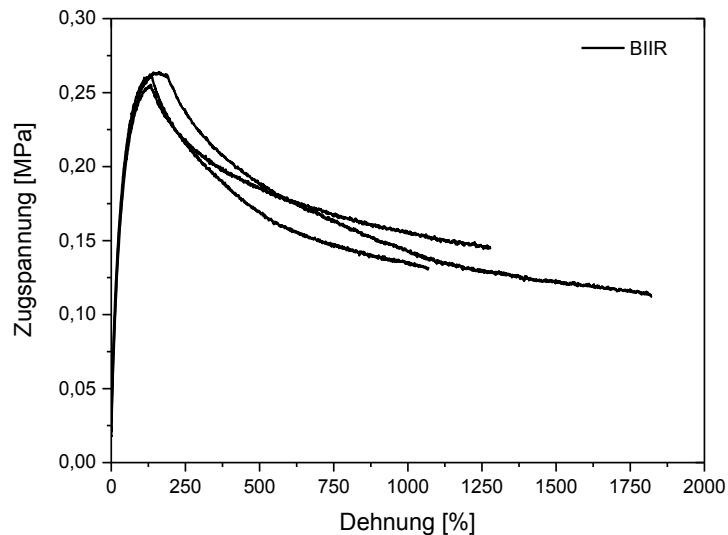


Abbildung 40: Ergebnisse der Zugversuche an standardisierten S2- Probekörper aus gepresstem BIIR.

Zugversuche stellen eine weitere wichtige Methode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eines Materials dar. Für diese Untersuchungen wurden aus den gepressten BIIR Platten die Probekörper ausgestanzt. In Abbildung 40 sind die Ergebnisse von Zugversuchen, durchgeführt an mehreren standardisierten S2-Probekörpern, dargestellt. Aus den Untersuchungen ist zunächst ein Anstieg der Zugspannung mit zunehmender Dehnung zu erkennen. In diesem Bereich erfolgt eine elastische Verformung, was bedeutet, dass die Verformung reversibel ist. Ab ca. 150 % Dehnung ist kein Anstieg, sondern ein Abfall der Zugspannung zu beobachten. Hier beginnt die plastische Verformung des

BIIR. Die Dehnung ist nicht mehr reversibel. Da der BIIR nicht kovalent vernetzt ist, besteht er nur aus einem losen Netzwerk, welches durch Verschlaufungen der Ketten zusammengehalten wird. Diese Verschlaufungen verursachen, dass die Probe nicht zerreißt, sondern fließt und solch eine lange Dehnung aufweist (bis zu 1800 %). Wenn die Verschlaufungen auseinanderbrechen, kommt es zum Versagen des Materials und somit zum Bruch. Der BIIR weist dabei kaum eine mechanische Stabilität auf, da keine Vernetzungspunkte im Material vorhanden sind und das Netzwerk nur über Verschlaufungen zusammengehalten wird.

### 3.1.4 Zusammenfassung

Der BIIR ist ein Copolymerisat aus Isobuten und Isopren. Dabei liegt der Anteil der Isopreneinheiten bei ca. 1,4 mol%. Dies entspricht ungefähr der von LANXESS angegebenen Zusammensetzung. Ein Teil dieser Isopreneinheiten ist bromiert. Der aus den NMR-Spektren ermittelten Gehalt von ca. 1,2 wt% ist dabei jedoch deutlich geringer als der von LANXESS angegebene Gehalt (1,8 wt%). Die bromierten Isopreneinheiten liegen in der Ausgangsprobe ausschließlich als *Exo*-Brombutyl-Isomer vor. Dieses Isomer ist das kinetisch bevorzugte Produkt der Bromierung des Butylkautschuks.[117] Der *Exo*-Brombutyl-Isomer kann durch Temperatureinwirkung zu den thermodynamisch stabileren *E,Z-Endo*-Brombutyl-Isomeren umgewandelt werden.

Bei thermischen Untersuchungen konnte eine maximale Einsatztemperatur des BIIR von 160 °C gefunden werden, da ab dieser Temperatur der thermische Abbau startet. Weiterhin wurden bei den DSC-Untersuchungen neben der Glasübergangstemperatur bei -64 °C ein weiterer unbekannter endothermer Übergang festgestellt. Vermutlich rührt dieser vom Aufbrechen des Kristallgitters des Stabilisators Calciumstearat.

Aus den rheologischen Untersuchungen geht hervor, dass schon bei 160 °C ein thermisch-mechanisch induzierter Abbau des BIIR erfolgt. Bei der isothermen Untersuchung bei 150 °C konnte kein Absinken des Drehmoments über die Zeit festgestellt werden.

Die DMA-Untersuchungen zeigten den für Butylkautschuk typischen breiten Glasübergangsbereich. Bei höheren Temperaturen (>70 °C) konnte weiterhin auf ein Fließen des Materials geschlussfolgert werden. Da keine kovalente Vernetzung, sondern nur Verschlaufungen vorliegen, war dieses Verhalten zu erwarten.

Auch in den Zugversuchen konnte keine große mechanische Stabilität des BIIR festgestellt werden. Jedoch zeigt der BIIR eine hohe Dehnbarkeit bis zu 1800 %, welche durch die Verschlaufungen im BIIR hervorgerufen wird.

Die Charakterisierung des BIIR hinsichtlich seiner strukturellen, chemischen und mechanischen Eigenschaften diente dazu, einen Überblick über den Brombutylkautschuk zu geben. Da deren Modifizierung im Mittelpunkt steht, ist es wichtig die Eigenschaften des Ausgangsmaterials zu kennen, um die Veränderungen durch die Modifizierungen aufzeigen zu können. In den nächsten Kapiteln wird zunächst auf die Synthese der polyionischen Flüssigkeiten eingegangen, welche dann für die Modifizierung des BIIR verwendet werden.

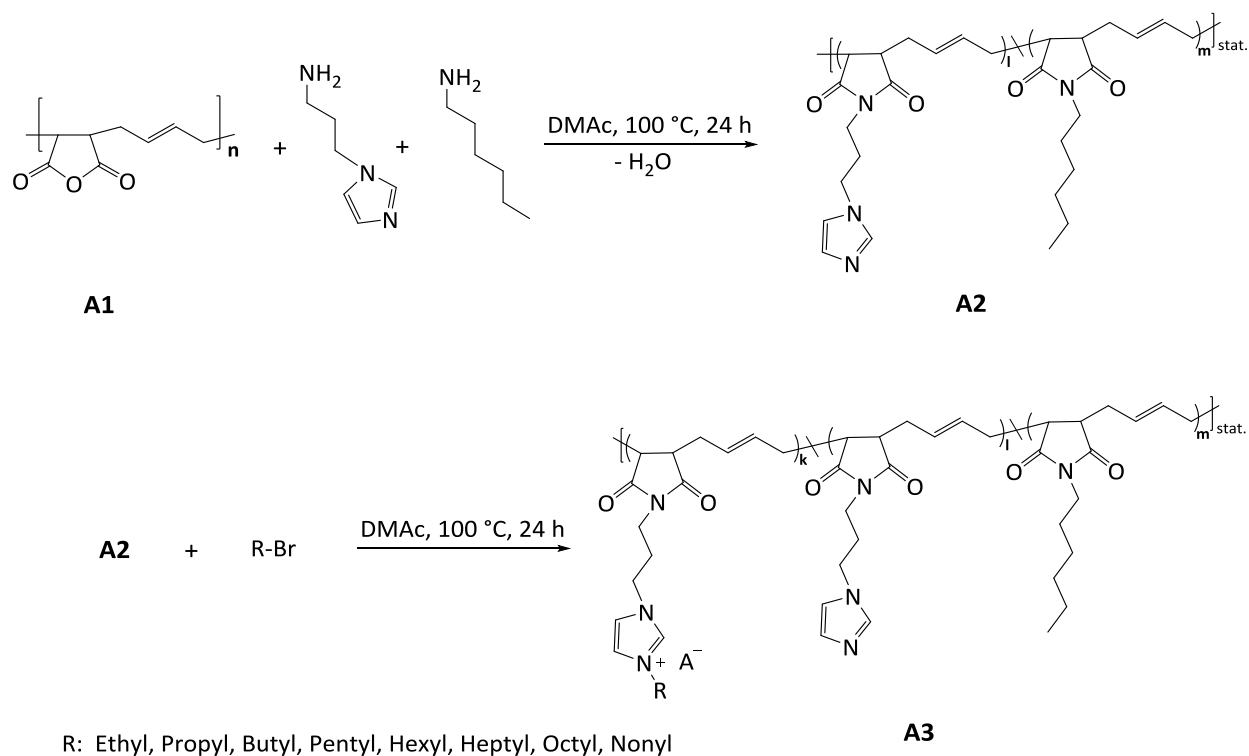
## 3.2 Synthese und Charakterisierung der Polyionischen Flüssigkeiten

Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeiten polyionische Flüssigkeiten (PIF) basierend auf drei unterschiedlichen Ausgangsverbindungen (Serie A, B und C) synthetisiert. In allen Verbindungsklassen wurden Imidazolderivate zur Synthese von ionischen Strukturen verwendet. Die PIF sollen dann als Blendkomponente im BIIR selbstheilende Eigenschaften hervorrufen.

Zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Thermogravimetrische Analyse (TGA), Größenausschlusschromatographie (SEC) und Löslichkeitsversuche durchgeführt.

### 3.2.1 A-Serie: Polyionische Flüssigkeiten basierend auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid)

Die A-Serie basiert auf polymeranaloge Umsetzungen von kommerziell erhältlichen Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid). Die Anhydridgruppe in diesem Polymer eignet sich für eine Vielzahl von Modifizierungen, wobei besonders Umsetzungen mit primären Aminen in der Literatur hinlänglich bekannt sind. [122]–[125] Für die spätere Einführung von ionischen Gruppen muss außerdem ein potentiell Kationen in die Verbindung eingebracht werden. Dabei sind Imidazoleinheiten die am häufigsten verwendeten Verbindungen, welche zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten verwendet werden. [83]–[90], [126], [127]



Schema 21: Bruttoreaktionsgleichungen der Modifizierungen der A-Serie.

Dafür wurde in einem ersten Reaktionsschritt das Polymer (**A1**) mit 1,(3-Aminopropyl)imidazol und/oder Hexylamin umgesetzt (siehe Schema 21). Eine Übersicht der synthetisierten Polymere der A-Serie ist in Tabelle 4 zu finden. Die Parameter für die Umsetzung sind in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Die erste Einschätzung zur Umsetzung der Anhydridgruppen lieferte die FTIR-Spektroskopie.

In Abbildung 41 sind die FTIR-Spektren für die Polymere **A1** und **A2c** dargestellt. Zu sehen sind die typischen Banden der C=O Valenzschwingungen. Die je zwei Carboxylgruppen der Anhydrid- und Imidfunktionalität können symmetrisch und antisymmetrisch zueinander schwingen, woraus sich jeweils zwei Banden im Spektrum ergeben. Die C=O Valenzschwingungen der Anhydridgruppen für **A1** befinden sich bei 1850 und 1769  $\text{cm}^{-1}$  und die der Imidgruppe für **A2c** (siehe Tabelle 4) bei 1778 und 1689  $\text{cm}^{-1}$ . Da im Spektrum für **A2c** kein Signal im Bereich von 1850  $\text{cm}^{-1}$  zu finden ist, kann von einem quantitativen Umsatz der Anhydridgruppen ausgegangen werden.

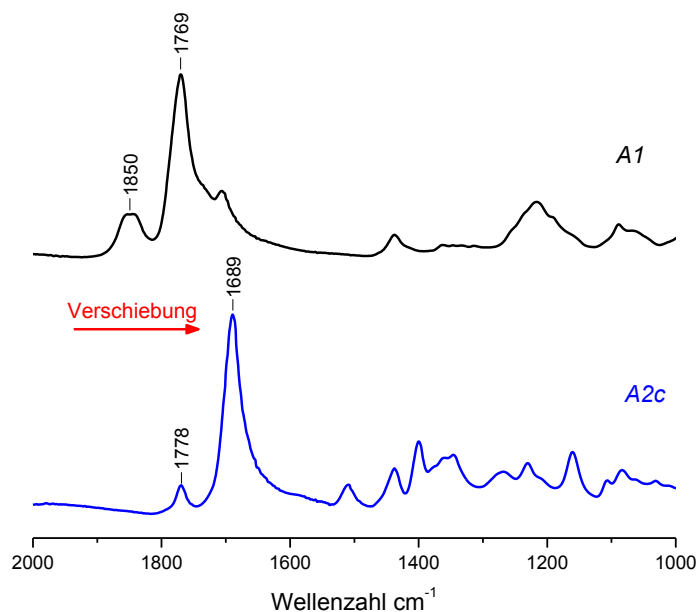
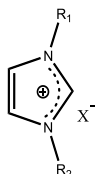


Abbildung 41: FTIR-Spektrum von Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) (**A1**) und nach der vollständigen Umsetzung mit 1-(3-Aminopropyl)imidazol (**A2**)

Die eindeutige Identifizierung der Verbindung konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erreicht werden. In Abbildung 41 sind die Spektren für die Polymere **A2c** und **A3f** dargestellt. In diesen konnten alle Signale zugeordnet und der quantitative Umsatz der Anhydridgruppen bestätigt werden. Anhand der Signalintensität der Protonen der Doppelbindung im Polymerrückgrat kann der Umsatzgrad berechnet werden. In dem dargestellten Spektrum (**A2c**) beträgt das Verhältnis der Peakflächen der zwei Protonen der Doppelbindung zu den drei Protonen des Imidazols zwei zu drei. Das bedeutet, dass sämtliche im Polymerrückgrat vorhandene Anhydridgruppen mit der Aminoverbindung umgesetzt wurden und dass die Anzahl an Imidazolgruppen in **A2c** äquivalent zu der Anzahl der Doppelbindungen ist. Durch die Umsetzung mit Alkylbromid kommt es zur chemischen Verschiebung einiger Protonensignale. Die Quaternisierung des Stickstoffs am Imidazol, aufgrund dessen diese Gruppe geladen ist, beeinflusst die benachbarten Protonen. Diese sind weniger abgeschirmt, weshalb es zu einer Tieffeldverschiebung der Protonensignale des Polymers **A3f** ( $\text{H7}'$ ;  $\text{H8}'$ ;  $\text{H9}'$  im Spektrum) im Vergleich zu **A2c** ( $\text{H7}$ ;  $\text{H8}$ ;  $\text{H9}$  im Spektrum) kommt. Doch nicht nur die Protonen am Imidazol werden durch die Ladung beeinflusst,

sondern auch die angrenzenden CH<sub>2</sub>-Gruppen sind dadurch weniger abgeschirmt. Da sich die Ladung nicht nur an einem Stickstoffatom befindet, sondern mesomerieverteilt über das gesamte Ringsystem des Imidazols (siehe Schema 22), sind beide anliegenden CH<sub>2</sub>-Gruppen ebenfalls stärker tieffeldverschoben. Dies ist im Spektrum (Abbildung 42) deutlich an der chemischen Verschiebung von Protonensignal H6 des Polymers **A2c** zu H6' der polyionischen Flüssigkeit **A3f** zu erkennen.



Schema 22: Resonanzhybriddarstellung von geladenen Imidazoleinheiten.

In Tabelle 4 ist eine Übersicht verschiedenen modifizierter Polymere der A-Serie aufgezeigt. Enthalten ist auch das Ausgangspolymer **A1**. Die Polymere der A2-Reihe wurden dabei entweder mit 1,3-Aminopropylimidazol und/oder mit 1-Hexylamin umgesetzt. Dies erfolgte in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander von 0 bis 100 mol%, mit vollständiger Umsetzung der Anhydridgruppen. Die polyionischen Flüssigkeiten der A3-Reihe basieren auf den Polymeren der A2-Reihe, wobei eine weitere Umsetzung mit Bromalkanen erfolgte. Die Umsatzgrade der Alkylierung lagen zwischen 19 und 100 mol%. Die genauen Zusammensetzungen lassen sich in der Tabelle 4 ablesen. Zusätzlich sind in dieser Tabelle die thermischen Kennwerte, Glasübergangstemperatur und maximale Abbautemperatur für alle Zusammensetzungen dargelegt.

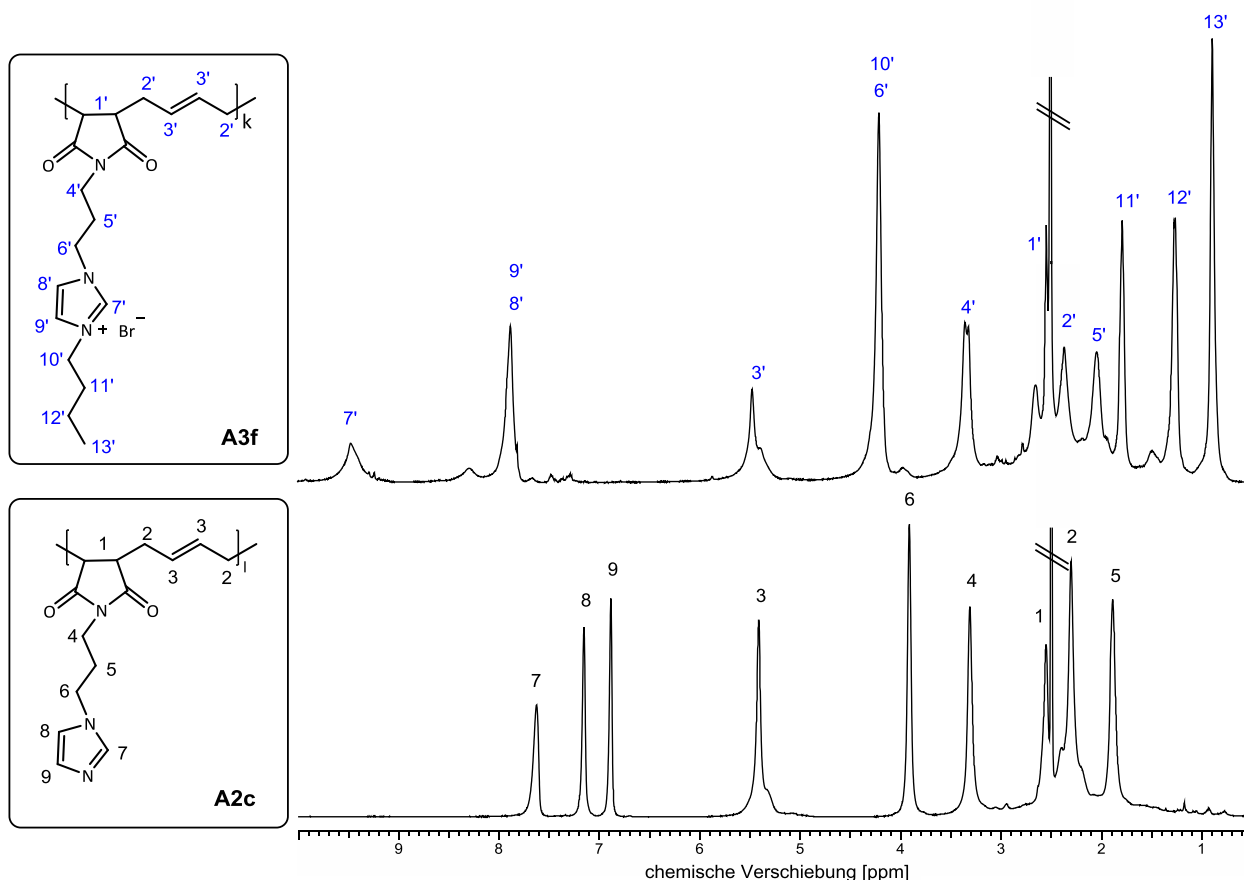


Abbildung 42: <sup>1</sup>H-NMR Spektren mit Zuordnung der Polymere A2c und A3f.

Die Ausgangsverbindung **A1** hat mit 95 °C die höchste Glasübergangstemperatur aller aufgeführten Modifizierungen. Wenn sämtliche Anhydridgruppen von **A1** mit 1-Hexylamin zu Imidgruppen umgesetzt wurden (Polymer **A2a**), hat das einen deutlichen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur, welche dadurch auf 40 °C herabsinkt. Die Ursache hierfür liegt in den langen Alkylketten im Polymer **A2a**, die eine höhere Beweglichkeit und damit eine geringere Steifigkeit der Polymerketten bewirken. Mit der sukzessiven Einführung von Imidazolgruppen in die Seitenketten (Polymer **A2b** und **A2c**) durch die Umsetzung mit 1,3-Aminopropylimidazol geht ein Anstieg der Glasübergangstemperatur einher. Durch den Austausch der langen Hexylgruppen mit Imidazoleinheiten wird das Polymer steifer. Wenn alle Anhydridgruppen mit 1,3-Aminopropylimidazol umgesetzt sind (Polymer **A2c**), beträgt die Glasübergangstemperatur 73 °C.

Mit der Einführung ionischer Strukturen (A3-Reihe) durch die Umsetzung der Imidazoleinheiten mit Bromalkanen steigt die Glasübergangstemperatur bis auf 95 °C an (Polymer **A3e**). Die ionischen Gruppen treten durch ihre Ladung in Wechselwirkung miteinander und führen zu einer physikalischen Vernetzung. Diese verursacht eine Versteifung der Polymerkette und erhöht die Glasübergangstemperatur. Zu beobachten ist, dass kein eindeutiger Trend der Glasübergangstemperatur mit steigendem Gehalt an ionischen Gruppen auszumachen ist. Schon geringe Mengen an ionischen Gruppen (Polymer **A3c**) verursachen eine hohe Glasübergangstemperatur. Auch mit der Einführung längerer Alkylketten (**A3g**, **A3h**, **A3j**) wird die Glasübergangstemperatur wenig beeinflusst. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der Alkylkettenlänge werden in späteren Abschnitten diskutiert.

Tabelle 4: Übersicht der Zusammensetzung und der thermischen Kennwerte der Proben der A-Serie

Proben- name	Zusammensetzung				Thermische Kennwerte	
	R	k <sup>1)</sup>	l <sup>1)</sup>	m <sup>1)</sup>	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>Abbau,Max</sub> [°C]
<b>A1</b>	-	-	-	-	95	365
<b>A2a</b>	-	-	0,00	1,00	40	-
<b>A2b</b>	-	-	0,59	0,41	55	192
<b>A2c</b>	-	-	1,00	0,00	73	266
<b>A3a</b>	Butyl	0,19	0,40	0,41	76	290
<b>A3b</b>	Butyl	0,42	0,17	0,41	82	299
<b>A3c</b>	Butyl	0,35	0,65	0,00	92	307
<b>A3d</b>	Butyl	0,61	0,39	0,00	90	295
<b>A3e</b>	Butyl	0,85	0,15	0,00	95	293
<b>A3f</b>	Butyl	1,00	0,00	0,00	81	287
<b>A3g</b>	Nonyl	0,55	0,45	0,00	84	283
<b>A3h</b>	Nonyl	0,79	0,21	0,00	85	312
<b>A3j</b>	Nonyl	0,99	0,01	0,00	78	294

<sup>1)</sup> vergleiche Struktur **A3** in Schema 21

Bei der Betrachtung der Temperatur der maximalen Abbaurate (Tabelle 4) fällt auf, dass das Polymer **A1** eine hohe thermische Stabilität besitzt. Bei Einführung von längeren Seitenketten (**A2b**) nimmt die thermische Stabilität drastisch ab. Die längeren Seitenketten sind thermisch instabiler im Vergleich zum

kompakten Rückgrat des Ausgangspolymers **A1**. Das Polymer **A2c** besitzt mit der Propylimidazoleinheit eine etwas kürzere Seitenkette im Vergleich zu der Hexylkette des Polymers **A2b**. Dadurch ist das Polymer kompakter und thermisch stabiler. Bei der Einführung ionischer Gruppen erhöht sich die thermische Stabilität gegenüber **A2c** abermals. Durch die physikalische Vernetzung der ionischen Gruppen wird eine höhere Energiezufuhr benötigt, um diese Gruppen aufzubrechen, weshalb die Temperatur für den maximalen Abbau im Vergleich zu **A2c** zunimmt. Dabei spielt es keine große Rolle wie viele ionische Gruppen im Polymer vorhanden sind, bzw. ob Butyl- oder Nonylseitenketten an den ionischen Gruppe gebunden sind. Die Temperatur der maximalen Abbaurate liegt für alle polyionischen Flüssigkeiten der A-Serie (**A3a-A3j**) im Bereich von 283 - 312 °C.

Tabelle 5: Löslichkeit verschiedener Polymere in gängigen Lösungsmitteln

Probenname	Löslichkeit					
	Wasser	Ethanol	THF	Aceton	CHCl <sub>3</sub>	DCM
<b>A1</b>	-	+	++	++	-	-
<b>A2a</b>	-	++	++	++	++	++
<b>A2b</b>	-	+	-	-	+	-
<b>A2c</b>	-	+	-	-	+	-
<b>A3a</b>	++	++	-	-	+	-
<b>A3b</b>	++	++	-	-	+	-
<b>A3c</b>	++	++	-	-	-	-
<b>A3d</b>	++	++	-	-	-	-
<b>A3e</b>	++	++	-	-	-	-
<b>A3f</b>	++	++	-	-	-	-
<b>A3g</b>	-	+	-	-	+	+
<b>A3h</b>	-	++	-	-	++	++
<b>A3j</b>	-	++	-	-	++	++

(THF: Tetrahydrofuran; CHCl<sub>3</sub>: Chloroform; DCM: Dichlormethan; ++ sehr gut löslich, + löslich, - nicht löslich); alle Polymere sind in Dimethylsulfoxid (DMSO) und N,N-Dimethylacetamid (DMAc) löslich.

Weiterhin ist ein Einfluss der unterschiedlichen Zusammensetzung auf die Löslichkeit der Polymere zu erkennen. In Tabelle 5 sind für die verschiedenen Polymere der Tabelle 4 die Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln angegeben. Die Ausgangsverbindung **A1** zeigt unter anderem eine gute Löslichkeit in THF und Aceton. Mit der Umsetzung der Anhydridgruppen mit 1 Hexylamin (**A2a**) wird das Polymer unter anderem auch in Chloroform und Dichlormethan löslich. Chloroform (Polaritätsindex (P): 4,1) und Dichlormethan (P: 3,1) haben im Vergleich zu Aceton (5,1) einen geringeren Polaritätsindex und sind damit weniger polar.[128] Durch die Einführung langer Alkylketten wird auch die Polarität des Polymers herabgesenkt, wodurch dieses auch in weniger polaren Lösungsmitteln löslich wird. Die Einführung der Imidazoleinheiten durch Umsetzung der Anhydridgruppen mit 1,3-Aminopropylimidazol (**A2b**, **A2c**) führt zu einer weiteren drastischen Veränderung der Löslichkeit der Polymere. Da diese Umsetzung dazu führt, dass die Polymerketten steifer werden (Anstieg der Glasübergangstemperatur), sind diese schwerer in Lösung zu überführen. Die Lösungsmittelmoleküle gelangen nicht zwischen die Ketten, um die Polymere



zu lösen. Erst durch Erhitzen und längeres Rühren lassen sich die Polymere z.B. in Ethanol und Chloroform lösen.

Die Einführung ionischer Strukturen durch die Umsetzung der Imidazoleinheiten mit 1-Brombutan führt abermals zu einer Änderung der Löslichkeit der Polymere (**A3a-A3f**). Die sehr polaren Gruppen ermöglichen es, die Polymere in Wasser zu lösen. Auch in der Literatur wird auf die gute Löslichkeit von polyionischen Flüssigkeiten mit Bromiden als Gegenionen berichtet [94]. Dabei reichen schon geringe Mengen an ionischen Gruppen, um ein wasserlösliches Polymer zu erhalten (**A3a**). Durch die starke Polarität geht jedoch die Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform verloren. Die Umsetzung der Imidazoleinheiten mit Bromnonan anstelle von Brombutan (**A3g, A3h, A3j**) bewirkt eine weitere Veränderung der Löslichkeit, welche in den folgenden Abschnitten näher beschrieben wird.

### *3.2.1.1 Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeiten*

Für ein breiteres Eigenschaftsspektrum wurden weitere Modifizierungen an den Polymeren vorgenommen. Ein Ziel war die Glasübergangstemperatur zu erniedrigen, da dies für den Einsatz als Blendkomponente in Elastomeren von Vorteil ist. Durch eine niedrige Glasübergangstemperatur ist eine größere Beweglichkeit der Polymere vorhanden, welche sich vorteilhaft auf die Bildung ionischer Cluster auswirken sollte. Solche ionischen Cluster sollen später in Blends mit BIIR für selbstheilende Eigenschaften ausgenutzt werden. Dafür wurden Experimente zum Einfluss der Alkyllänge der Halogenalkane auf die Glasübergangstemperatur durchgeführt. Ein Probenüberblick dazu bietet Tabelle 6. Die Umsetzungen erfolgten am Polymer **A2c**. Bei allen Polymeren wurde ein vollständiger Umsatz der Imidazolgruppen mit Bromalkanen nachgewiesen. Ziel war es durch eine Verlängerung der Alkylkette (butyl bis nonyl Seitenketten) eine Abnahme der Glasübergangstemperatur zu erreichen. Ursache dafür soll die erhöhte Mobilität der langen Seitenketten sein. Jedoch zeigte sich, dass es keinen eindeutigen Einfluss der Alkylkettenlänge auf die Glasübergangstemperatur gibt. Die Glasübergangstemperaturen liegen im Bereich von 85 bis 73°C, ohne einen eindeutigen Trend aufzuweisen. Die ionischen Gruppen in den polyionischen Flüssigkeiten und der damit verbundenen physikalischen Vernetzung sind hauptverantwortlich für die Steifigkeit der Polymere. Die Einführung der längeren Alkylketten und die damit erhoffte Erhöhung der Kettenbeweglichkeit spielt in diesem Fall nur eine untergeordnete Rolle.

Anders als auf die Glasübergangstemperatur hat die Alkylkettenlänge einen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit der Polymere. Polymere mit kürzeren Alkylketten (Butyl, Hexyl) sind aufgrund der starken polaren ionischen Struktur in Wasser löslich. Mit der Erhöhung der Kettenlängen, wird deren unpolarer Einfluss jedoch größer, wodurch die Wasserlöslichkeit verloren geht, aber gleichzeitig eine Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan gewonnen wird. Der Umschlagsbereich von wasserlöslich zu wasserunlöslich ist von Hexyl- auf Heptylseitenkettenlänge zu beobachten. Ab dieser Seitenkettenlänge ist der Einfluss der langen unpolaren Seitengruppen größer als der Einfluss der polaren ionischen Gruppen.

Tabelle 6: Glasübergangstemperaturen und Löslichkeit von polyionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge.

Proben- name	Alkylkette	Löslichkeit						T <sub>g</sub>
	R	Wasser	Ethanol	THF	Aceton	CHCl <sub>3</sub>	DCM	°C
<b>A3f</b>	Butyl	++	++	-	-	-	-	80
<b>A3k</b>	Hexyl	++	++	-	-	o	o	73
<b>A3l</b>	Heptyl	-	++	-	-	o	o	76
<b>A3m</b>	Octyl	-	++	-	-	+	+	73
<b>A3j</b>	Nonyl	-	++	-	-	++	++	78

Alle Proben basieren auf Polymer **A2c**. (THF: Tetrahydrofuran; CHCl<sub>3</sub>: Chloroform; DCM: Dichlormethan; ++ sehr gut löslich, + löslich, o in geringen Konzentrationen, - nicht löslich); alle Polymere sind in Dimethylsulfoxid (DMSO) und N,N-Dimethylacetamid (DMAc) löslich

### 3.2.1.2 Anionenaustausch der polyionischen Flüssigkeiten und dessen Einfluss auf die Eigenschaften

Eine in der Literatur weitreichend bekannte Modifizierung von ionischen oder auch polyionischen Flüssigkeiten zur Variation der Eigenschaften bietet der Anionenaustausch [129][130]. Hierfür wird eine ionische oder polyionische Flüssigkeit gelöst und mit einem Überschuss eines gewünschten Salzes versetzt, wodurch sich die Anionen austauschen. Mit dieser Methode kann besonders Einfluss auf die Löslichkeit und die Glasübergangstemperatur der ionischen oder polyionischen Flüssigkeiten genommen werden [129][130].

In Abbildung 43 sind die verwendeten Anionen für den Anionenaustausch dargestellt. Die hier aufgeführten Anionen werden auch in der Literatur weitreichend verwendet und beschrieben.[129][130] Es wurde Hexafluorphosphat (1), Dodecylbenzensulfonat (2), Tetrafluorphosphat (3) und Bis(trifluormethan)sulfonimid (4) für die Untersuchungen herangezogen. Die Natur der Anionen beeinflusst die Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeit deutlich hinsichtlich der Löslichkeit und der Glasübergangstemperatur. Die eher hydrophilen Anionen 1 und 3 führen in der Regel zu einer Löslichkeit der Polymere in polaren Lösungsmitteln, während hydrophobere Anionen (2 und 4) zu einer verbesserten Löslichkeit der Polymere in weniger polaren Lösungsmitteln führen. [93][94]

In Tabelle 7 ist eine Übersicht an verschiedenen polyionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Gegenionen und deren Einfluss auf die Löslichkeit und die Glasübergangstemperaturen dargestellt. Die verwendeten Polymere **A3f**, **A3k**, **A3h** und **A3j** basieren auf dem Polymer **A2c**. Das Polymer **A3f** besitzt eine Butylgruppe, **A3k** eine Hexylgruppe und **A3h** und **A3j** besitzen Nonylgruppen an den ionischen Gruppen. **A3h** und **A3j** unterscheiden sich hinsichtlich des Umsetzungsgrades der Imidazolgruppen. Während bei dem Polymer **A3j** ein vollständiger Umsatz der Imidazolgruppen erfolgte, beträgt der Umsatz der Imidazoleinheiten mit 1-Bromnonan bei dem Polymer **A3h** ca. 80 %. Folglich besitzt das Polymer **A3h** noch ca. 20 % unumgesetzte Imidazolgruppen.

Anhand der systematischen Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Anionen auf die Eigenschaften der Polymere **A3f** und **A3k** (Abbildung 43) ist ein eindeutiger Trend bezüglich der

verwendeten Anionen auszumachen. Der Anionenaustausch von Bromid mit Hexafluorophosphat und Tetrafluorborat (**A3f-1**, **A3f-3**, **A3k-1**, **A3k-3**) hat einen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit des Polymers. In beiden Fällen sind die Polymere nur noch in Aceton löslich. Das diese Gegenionen eine Löslichkeit in Aceton hervorrufen wurde auch von Marcilla et. al. [93] publiziert. Die Glasübergangstemperatur der Polymere wird jedoch nur geringfügig beeinflusst (Differenz von 3 bis 11 K). Beide Anionen besitzen einen größeren Radius als Bromid. Dadurch ist die Ladung weiter verteilt, was wiederum die Wechselwirkung der Ionen untereinander beeinflusst. Durch diese größeren Abstände zwischen den Ionen sind die Wechselwirkungen weniger stark im Vergleich zu den Wechselwirkungen zwischen den kompakten Bromiden. Dies führt letztendlich zu einer Erhöhung der Beweglichkeit des Polymers und damit zu einer geringen Erniedrigung der Glasübergangstemperatur.

Tabelle 7: Löslichkeit und Glasübergangstemperaturen der polyionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Gegenionen.

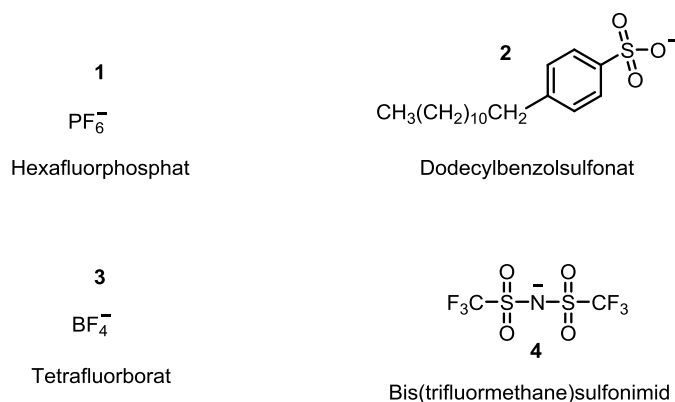
Proben- name	Alkyl- kette	Anion <sup>1)</sup>	Löslichkeit							T <sub>g</sub>
	R		Wasser	Ethanol	THF	Aceton	CHCl <sub>3</sub>	DCM	Toluol	°C
A3f	Butyl	Brom	++	++	-	-	-	-	-	80
A3f-1	Butyl	1	-	-	-	+	-	-	-	77
A3f-2	Butyl	2	0	-	-	--	+	+	+	58
A3f-3	Butyl	3	-	-	-	+	-	-	-	72
A3f-4	Butyl	4	-	-	-	+	-	-	-	17
A3k	Hexyl	Brom	++	++	-	-	0	0	-	73
A3k-1	Hexyl	1	-	-	-	+	-	-	-	65
A3k-2	Hexyl	2	-	++	++	-	++	++	++	54
A3k-3	Hexyl	3	-	-	-	++	-	-	-	62
A3k-4	Hexyl	4	-	-	-	+	-	-	-	14
A3h	Nonyl	Brom	-	++	-	-	++	++	-	85
A3h - 2	Nonyl	2	-	++	++	-	++	++	++	68
A3j	Nonyl	Brom	-	++	-	-	++	++	-	78
A3j - 2	Nonyl	2	-	++	++	-	++	++	++	58

<sup>1)</sup> siehe Abbildung 43, Alle Proben basieren auf Polymer **A2c**. THF: Tetrahydrofuran; CHCl<sub>3</sub>: Chloroform; DCM: Dichlormethan; ++ sehr gut löslich, + löslich, o in geringen Konzentrationen, - nicht löslich

Der Austausch von Bromid mit den hydrophoberen Anionen 2 und 4 (**A3f-2**, **A3f-4**, **A3k-2**, **A3k-4**) sollte zu einer verbesserten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln führen. Die Einführung des Anions 2 verursacht dabei die größte Veränderung der Löslichkeit. Die Polymere **A3f-2** und **A3k-2** sind nun in Chloroform, Dichlormethan und sogar Toluol löslich, was vornehmlich der langen hydrophoben Alkylkette am Anion zuzuschreiben ist. Das Anion 4 ist im Vergleich zum Anion 2 polarer, was sich auch in der Löslichkeit widerspiegelt. Die Polymere mit dem Anion 4 sind im Gegensatz zu den Polymeren mit Bromid nicht mehr in Wasser und Ethanol löslich, sondern nur noch in Aceton.

Weiterhin haben die Anionen 2 und 4 einen deutlichen Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen der Polymere. Durch die Einführung von Anion 2 ist ein Herabsinken der Glasübergangstemperatur um 22 K

für das Polymer **A3f-2** bzw. um 19 K für das Polymer **A3k-2** im Vergleich zu den Polymeren **A3f** und **A3k** zu beobachten. Noch drastischer fällt dieser Abfall bei der Einführung von Anion 4 auf. Dadurch verringert sich die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu den Ausgangspolymeren (**A3f**, **A3k**) um 63 K (**A3f-4**) bzw. 59 K (**A3k-4**). Beide Anionen sind in der Lage die Ladung aufgrund ihrer Struktur gut abzuschirmen. Dies führt zu einer Verringerung der Stärke der ionischen Wechselwirkungen. Durch die weniger starke physikalische Vernetzung wird das Polymer beweglicher, was zu einer deutlichen Verringerung der Glasübergangstemperatur führt. Die signifikant höhere Glasübergangstemperatur der Polymere **A3f-2** und **A3k-2** gegenüber der Polymere **A3f-4** und **A3k-4** kann auf die hydrophoben Wechselwirkungen der langen Alkylketten zurückgeführt werden, die zu einer Versteifung der Polymerketten führen.



**Abbildung 43:** Verwendete Anionen für die Untersuchung des Einflusses dieser auf die Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeiten.

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit und der zusätzlich deutlich verringerten Glasübergangstemperatur wurden die polyionischen Flüssigkeiten mit Anion 2 für Mischungen mit Brombutylkautschuk ausgewählt (siehe Tabelle 7). Vollständigkeitshalber sind die Löslichkeit und die Glasübergangstemperatur ebenfalls für die polyionischen Flüssigkeiten mit Nonylkette an der ionischen Gruppe (**A3j** und **A3k**) vergleichend mit **A3j-2** und **A3k-2** in Tabelle 7 dargestellt. Der oben beschriebene Einfluss des Anions 2 auf die Löslichkeit und die Glasübergangstemperatur trifft ebenso auf diese Polymere zu.

### 3.2.1.3 Zusammenfassung

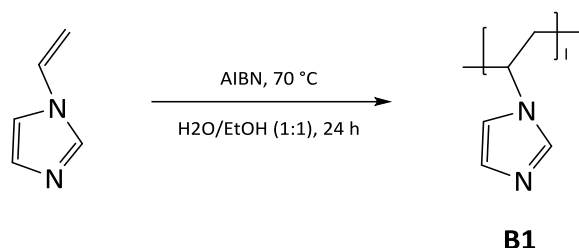
In den vorangegangenen Abschnitten wurde die polymeranaloge Umsetzung von Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) mit verschiedenen Aminen beschrieben. Durch die Einführung von Imidazolgruppen mit 1,3-Aminopropylimidazol war es möglich, diese in einem weiteren Alkylierungsschritt mit Bromalkanen in ionische Strukturen zu überführen. Das hier beschriebene Verfahren zur Synthese von polyionischen Flüssigkeiten durch polymeranaloge Umsetzung ist nach Kenntnis des Autors außer in eigenen Publikationen [131][132] in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Durch Umsetzungen mit unterschiedlichen Halogenalkanen konnte ein breites Eigenschaftsspektrum (Polarität, thermische Kennwerte) der neu entstandenen polyionischen Flüssigkeiten eingestellt werden. Die zusätzliche Modifizierung mittels Anionenaustausch ermöglichte

eine Erweiterung dieses Eigenschaftsspektrum. Die Anwesenheit einer Doppelbindung im Polymerrückgrad kann weiterhin für eine Vernetzung des Materials herangezogen werden, wodurch auch der Einsatz der polyionischen Flüssigkeiten als Hydrogele denkbar wäre. Die nicht vollständig alkylierten PIF (**A3a**, **A3b**, **A3c**, **A3d**, **A3e**, **A3g** und **A3h**) besitzen mit unumgesetzten Imidazoleinheiten noch reaktive Gruppen, die für eine reaktive Verarbeitung oder für weitere Modifizierungen zur Verfügung stehen.

Die hergestellten Polymere und polyionischen Flüssigkeiten konnten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Löslichkeit und ihrer thermischen Eigenschaften in breitem Maße variiert werden. Damit war es nun möglich diese als optimale Blendkomponenten für Mischungen mit BIIR auszuwählen. Dafür eignen sich besonders die Polymere **A3g** bis **A3j**, da diese auf Grund ihrer Löslichkeit in Chloroform und Dichlormethan die beste Verträglichkeit mit dem BIIR versprechen. Auch die Polymere aus dem Anionenaustausch **A3f-2**, **A3j-2**, **A3h-2** und **A3k-2** sollten sich aufgrund ihrer guten Verträglichkeit mit unpolaren Lösungsmitteln und der niedrigeren Glasübergangstemperatur als Blendmaterial eignen. Darauf wird in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.3 näher eingegangen.

### 3.2.2 B-Serie: Polyionische Flüssigkeiten basierend auf Polyvinylimidazol

Anders als die A-Serie, welche auf einem alternierenden Blockcopolymer basierte, besteht das Polymerrückgrat der B-Serie aus polymerisierten Vinylimidazoleinheiten. Die Synthese erfolgt über eine freie radikalische Polymerisation, wobei Azobis(isobutyronitril) als Initiator für die radikalische Kettenreaktion dient.



Schema 23: Freie radikalische Polymerisation von Vinylimidazol zu Polyvinylimidazol.

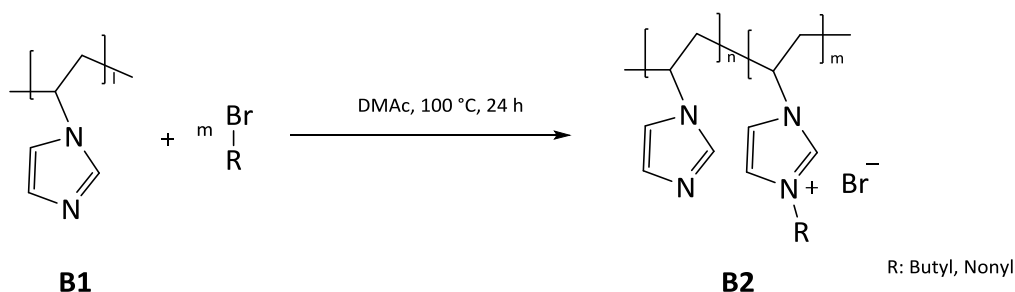
In Schema 23 ist die Bruttoreaktionsgleichung der Synthese von Polyvinylimidazol (**B1**) dargestellt. Die Bedingungen für die Polymerisation sind in Abschnitt 5.3.1 dargelegt. Die Molmassen, welche bei der Polymerisation unter den angegebenen Bedingungen erreicht wurden, sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die angegebenen Molmassen (gewichtsmittlere ( $M_w$ ) und zahlenmittlere ( $M_n$ ) Molmasse) wurden mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) ermittelt. Die genauen Bedingungen und Prüfparameter sind in Abschnitt 5.7 aufgeführt. Die ermittelte Molmasse ( $M_w \approx 50'000$  g/mol) ist mit den in der Literatur unter den Polymerisationsbedingungen angegebenen vergleichbar [133][134]. Der ermittelte Polydispersitätsindex (PDI) aus der Lichtstredetektor (LS-Detektor) weist mit 1,4 eine für eine freie radikalische Polymerisation, enge Verteilung auf, wogegen der PDI mit Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) eine deutlich breitere Molmassenverteilung aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der LS-Detektor für kleine Molmassen nicht sensitiv ist und führt dadurch zu einer scheinbar engeren Molmassenverteilung. Die Abweichung der ermittelten Molmassen mit LS- und RI-Detektor ist auf die Verwendung des Standards Poly(2-vinylpyridin) (RI-Detektor) zurückzuführen, da dieser eine chemisch andere Struktur als das Polyvinylimidazol aufweist.

Tabelle 8: Molmassen und Polydispersitätsindex der synthetisierten Polymere aus den GPC-Messungen.

Probenname	Detektor	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	PDI
<b>B1</b>	LS	51400	36800	1,4
<b>B1</b>	RI	24167	7800	3,1

Zum Erhalt einer polyionischen Flüssigkeit erfolgte im zweiten Schritt die Umsetzung des Polyvinylimidazols mit Alkylbromid (1-Brombutan und 1-Bromnonane). In Schema 24 ist die Reaktion dargestellt. Über die Menge an eingesetztem Alkylbromid konnte der Umsetzungsgrad der Imidazolgruppen gesteuert werden. Dadurch war es möglich definierte Polymerzusammensetzungen zu erreichen. Der Umsetzungsgrad wurde im Anschluss an die Synthese mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. In Abbildung 44 sind die Spektren für die Polymere **B1** (Polyvinylimidazol) und **B2f** dargestellt.

Die Spektren wurden in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgenommen und über dessen chemische Verschiebung (2,5 ppm) geeicht. Anhand der Protonensignale der Imidazolgruppen und deren chemische Verschiebung nach der Quaternisierung des Stickstoffs, war es möglich den Umsetzungsgrad genau zu bestimmen. Durch den geladenen Stickstoff der polyionischen Flüssigkeit sind die Protonen am Imidazol schlechter abgeschirmt. Daraus ergibt sich eine Tieffeldverschiebung dieser Signale (H3'; H4'; H5' im Spektrum) im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindung (**B1**) (Signale H3; H4; H5 im Spektrum). Auch auf die unmittelbar an das Imidazol gebundenen CH<sub>2</sub> - und CH - Gruppen hat die Quaternisierung einen Einfluss, wie schon in der A-serie beschrieben. Diese Gruppen sind dadurch schlechter abgeschirmt, wodurch ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der betreffenden Protonensignale zu beobachten ist (Signal H2 und H2' bzw. H1 und H1' im Spektrum).



Schema 24: Umsetzung der Imidazoleinheiten mit Bromalkanen zum Erhalt von polyionischen Flüssigkeiten.

In Tabelle 9 sind verschiedene polyionische Flüssigkeiten basierend auf Polyvinylimidazol mit unterschiedlicher Zusammensetzung und deren thermischen Kennwerte aufgezeigt. Das Ausgangspolymer **B1** (Polyvinylimidazol) besitzt mit 176°C bereits eine sehr hohe Glasübergangstemperatur. Diese deutet auf ein sehr steifes Rückgrat des Polymers und damit auf eine geringe Kettenbeweglichkeit hin. Weiterhin besitzt das Polymer **B1** eine hohe thermische Stabilität. Das Maximum der Abbaurate liegt bei 452°C, was eine hohe Verarbeitungs- bzw. Einsatztemperatur ermöglicht. Die polyionischen Flüssigkeiten mit 50 % umgesetzten Imidazolgruppen **B2a** und **B2d** weisen mit 173 und 179 °C eine ähnliche Glasübergangstemperatur wie das Ausgangspolymer **B1** auf. Durch die Einführung der längeren Seitenketten wäre eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit und damit eine Abnahme der Glasübergangstemperatur zu erwarten. Vermutlich bilden jedoch die ionischen Gruppen ionische Cluster, was zu einer physikalischen Vernetzung der polyionischen Flüssigkeiten führen kann. Die dadurch erhöhte Steifigkeit wirkt dem Effekt der längeren Seitenketten entgegen, wodurch keine signifikante Veränderung der Glasübergangstemperatur erreicht wird. Dagegen ist eine deutliche Abnahme der thermischen Stabilität durch die Einführung der ionischen Gruppen zu beobachten. Die Temperatur der maximalen Abbaurate liegt um etwa 140 K niedriger, als beim Ausgangspolymer. Dies ist auf die geringere thermische Stabilität der ionischen Gruppen zurückzuführen. Durch die Ladung und der längeren Seitenketten erfolgt an diesen Stellen der Abbau eher. Die polyionischen Flüssigkeiten mit höheren Anteilen an ionischen Gruppen und Butylseitengruppen (**B2b**, **B2c**) besitzen eine höhere Glasübergangstemperatur, was auf eine stärkere physikalische Vernetzung durch die ionischen Gruppen und der damit einhergehenden verringerten Beweglichkeit der Polymerketten zurückzuführen ist. Auch die thermische Stabilität ist im Vergleich zum Ausgangspolymer **B1** deutlich geringer. Die ionischen Gruppen und die längeren Seitenketten sind im Vergleich dazu thermisch anfälliger. Für die Polymere

**B2e** und **B2f** mit höheren Anteilen an ionischen Gruppen und Nonylseitenketten konnte in der DSC bis 250°C keine Glasübergangstemperatur ermittelt werden. Möglicherweise treten neben der physikalischen Vernetzung weitere Wechselwirkungen zwischen den langen Nonylseitenketten auf, die das Polymer so sehr versteifen, dass keine Glasübergangstemperatur mehr gefunden werden kann. Die thermische Stabilität bewegt sich im Rahmen der polyionischen Flüssigkeiten mit Butylseitenkette (**B2c**, **B2d**) um die 300 °C.

Tabelle 9: Übersicht über die Zusammensetzung der Polymere der B-Serie und deren thermischen Kennwerte.

Proben- name	Zusammensetzung			Thermische Kennwerte	
	R	n	m	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>Abbau,Max</sub> [°C]
<b>B1</b>	-	1	-	176	452
<b>B2a</b>	Butyl	0.5	0.5	173	317
<b>B2b</b>	Butyl	0.8	0.2	186	295
<b>B2c</b>	Butyl	1.0	-	187	293
<b>B2d</b>	Nonyl	0.5	0.5	179	307
<b>B2e</b>	Nonyl	0.95	0.05	n.d.	300
<b>B2f</b>	Nonyl	1.0	-	n.d.	296

Neben den thermischen Kennwerten wurde auch die Löslichkeit der vinylimidazolbasierten Polymere untersucht (siehe Tabelle 10). Polyvinylimidazol (**B1**) ist aufgrund seines starken polaren Charakters sehr gut in Wasser und Ethanol löslich. Mit der Einführung ionischer Gruppen mit Butylseitenketten (**B2a**, **B2b**, **B2c**) ändert sich an der Löslichkeit der polyionischen Flüssigkeiten nichts, da die ionischen Gruppen durch ihre Polarität ebenfalls die Löslichkeit in stark polaren Lösungsmitteln fördern. Die polyionischen Flüssigkeiten mit Nonylseitenketten (**B2d**, **B2e**, **B2f**) weisen dagegen eine veränderte Löslichkeit auf. Die Polymere sind aufgrund des unpolaren Charakters der langen Nonylseitengruppen nicht mehr in Wasser löslich. Dafür ermöglichen diese Gruppen eine Löslichkeit in Chloroform und Dichlormethan.

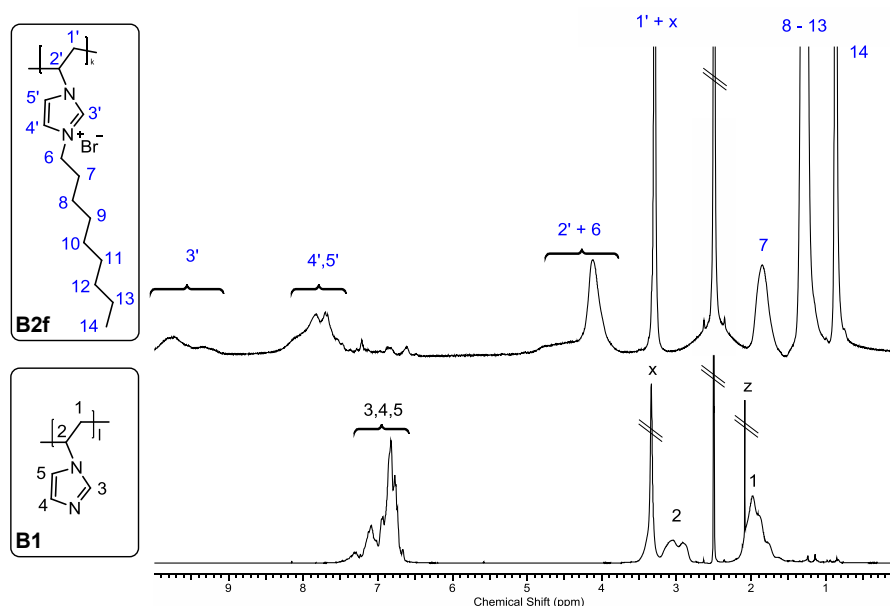


Abbildung 44: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Polymere B1 und B2b aufgenommen in DMSO. (x – Wasser; z – Aceton)



Tabelle 10: Löslichkeit der Polymere der B-Serie.

Probenname	Löslichkeit					
	Wasser	Ethanol	THF	Aceton	CHCl <sub>3</sub>	DCM
<b>B1</b>	+	+	-	-	-	-
<b>B2a</b>	+	+	-	-	-	-
<b>B2b</b>	+	+	-	-	-	-
<b>B2c</b>	+	+	-	-	-	-
<b>B2d</b>	-	+	-	-	+	+
<b>B2e</b>	-	+	-	-	+	+
<b>B2f</b>	-	+	-	-	+	+

THF: Tetrahydrofuran; CHCl<sub>3</sub>: Chloroform; DCM: Dichlormethan; + löslich, - nicht löslich

### 3.2.2.1 Zusammenfassung

Es konnte eine Vielzahl an polyionischen Flüssigkeiten basierend auf Polyvinylimidazol synthetisiert und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer thermischen Eigenschaften und ihrer Löslichkeit charakterisiert werden. Über die Variation der Alkyllänge und des Umsatzgrades der Alkylierung war es möglich, die Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeiten zu modifizieren. Dadurch ist es möglich diese polyionischen Flüssigkeiten als Blendkomponente in BIIR einzusetzen. Für diesen Einsatz eignen sich die Polymer **B2d-B2f** besonders, da durch ihren unpolaren Charakter im Vergleich zu den Polymeren **B2a-B2d** eine bessere Verträglichkeit mit dem unpolaren BIIR zu erwarten ist. Durch die Möglichkeit unumgesetzte Imidazolgruppen in dem Polymer zu belassen, können diese für eine Reaktion mit dem BIIR herangezogen werden. Die Anwendung dieser polyionischen Flüssigkeiten als Blendmaterial wird in den nachfolgenden Kapiteln 3.3.1 und 3.3.3 näher ausgeführt.

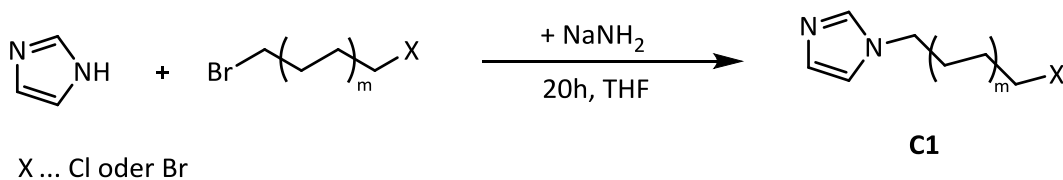
### 3.2.3 C-Serie: polyionische Flüssigkeiten basierend auf 1-Halogenalkylimidazol

Eine weitere Variante polyionische Flüssigkeiten zu synthetisieren besteht in der Polymerisation von ionischen Flüssigkeiten, wie sie in der Literatur weitreichend beschrieben wird. Dabei werden polymerisierbare Monomereinheiten vorher ionisch modifiziert und anschließend polymerisiert. Diese werden in der Literatur meist als polymerisierte ionische Flüssigkeiten bezeichnet. [63]

Bei der Synthese von polyionischen Flüssigkeiten basierend auf 1-Halogenhexylimidazol wird ein ähnliches Verfahren angewendet. Jedoch bilden sich die ionischen Gruppen direkt bei der Synthese der Polymere, während das Monomer nicht ionisiert vorliegt. Dabei wird eine Reaktion zwischen Kopf- und Endgruppe des Monomers ausgenutzt. Der erste Schritt war jedoch die Herstellung dieser monomeren Verbindung mit reaktiven Kopf- und Endgruppen. Diese wird in dem folgenden Abschnitt genauer beschrieben und die Produkte charakterisiert.

#### 3.2.3.1 Synthese von 1-Halogenalkylimidazol

Aufgrund der breiten Verwendung von Imidazoliumsalzen bzw. deren leichten Zugänglichkeit über eine Reaktion mit Alkylbromiden wurde für die Polymere der C-Serie eine niedermolekulare Verbindung mit Imidazol als Kopfgruppe und einem Halogen als Endgruppe synthetisiert. Dafür wurde Imidazol mit einem Dihalogenalkan umgesetzt, wodurch das reaktive Monomer **C1** gewonnen wurde (Schema 25).



**Schema 25: Bruttoreaktionsgleichung für die Synthese von C1 ausgehend von einer Reaktion von Imidazol mit einem Dihalogenalkan.**

Für die Synthese wurden als Dihalogenalkane 1,6-Dibromhexan, 1-Chlor-6-bromhexan und 1-Chlor-4-brombutan verwendet. [135] Die daraus synthetisierten Verbindungen **C1a** bis **C1c** und deren Zusammensetzung sind in Tabelle 11 zu sehen. Beide Stickstoffe können prinzipiell reagieren. Erst durch die Aktivierung mit Natriumamid ist die gewünschte einfache Umsetzung möglich. Dafür wurde das Imidazol in einem ersten Schritt mit Natriumamid umgesetzt. Durch die Überführung des Stickstoffes in ein Natriumsalz ist dieses nun besonders reaktiv (Schema 26). Anschließend wurde das Dihalogenalkan zugegeben, welches mit dem Imidazol unter Abspaltung von Halogenwasserstoff reagiert. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dihalogenalkanen enthalten Chlor und Brom als Halogen. Da Brom die deutlich bessere Abgangsgruppe im Vergleich zum Chlor ist, erfolgt die Reaktion an der bromierten  $\text{CH}_2$ -Gruppe bevorzugt. Dadurch entsteht während der Synthese Bromwasserstoff, welches teilweise durch einen Überschuss an Natriumamid abgefangen wird. Damit wird eine mögliche Nebenreaktion mit dem freien Stickstoff und damit eine Überführung des Imidazols zum Imidazoliumsalz unterbunden.

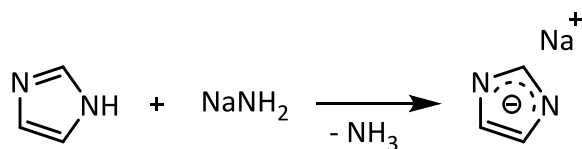
Aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktivität von Bromalkanen gegenüber Chloralkanen ist bei Verwendung von Chlor-Bromalkanen ein eindeutiges Produkt zu erwarten. Beim Einsatz von Dibromalkanen sind diese Unterschiede in der Reaktivität nicht vorhanden. Dadurch kann eine beidseitige Umsetzung der Bromgruppen mit je einem Imidazol erfolgen. Diese Nebenreaktion ist auch anhand der Ausbeuten zu erkennen. Während bei **C1a** und **C1b** Ausbeuten von bis zu 80 % erreicht wurden, konnte die Verbindung **C1c** nur mit einer Ausbeute von maximal 60 % synthetisiert werden.

Tabelle 11: Zusammensetzung der 1-Halogenalkylimidazole und deren Löslichkeit

Probenname	Zusammensetzung		Löslichkeit					
	X	m	Wasser	Ethanol	THF	Aceton	CHCl <sub>3</sub>	DCM
<b>C1a</b>	Chlor	1	-	+	+	+	+	+
<b>C1b</b>	Chlor	2	-	+	+	+	+	+
<b>C1c</b>	Brom	2	-	+	+	+	+	+

THF: Tetrahydrofuran; CHCl<sub>3</sub>: Chloroform; DCM: Dichlormethan; + löslich, - nicht löslich

Zur Aufreinigung der Produkte hat sich besonders die Flash-Chromatographie als geeignet herausgestellt. In Abbildung 45 sind die NMR-Spektren nach der Aufreinigung der Verbindungen **C1b** und **C1c** dargestellt. Die vor der Aufreinigung noch vorhandenen Verunreinigungen durch Ausgangsverbindungen und Dimeren konnten mit Hilfe der Flash-Chromatographie abgetrennt werden und das Produkt in hoher Reinheit gewonnen werden.



Schema 26: Aktivierung des Imidazol durch Deprotonierung mit Natriumamid.

Die Spektren wurden in deuteriertem Chloroform aufgenommen und über dessen chemische Verschiebung (7,27 ppm) geeicht. Die beiden Verbindungen **C1b** und **C1c** unterscheiden sich in der Halogenendgruppe. **C1b** besitzt Chlor und **C1c** besitzt Brom als Endgruppe. Die Signale der Imidazolprotonen (H1; H2; H3 im Spektrum) sind aufgrund ihrer schlechten Abschirmung deutlich im Tieffeld des Spektrums verschoben. Die Protonen der direkt am Imidazol gebundenen CH<sub>2</sub>-Gruppe werden dadurch ebenfalls beeinflusst und sind mit 3,9 ppm tieffeldverschoben. Etwas besser abgeschirmt sind die Protonen der CH<sub>2</sub>-X- Gruppe. Die chemische Verschiebung dieser Protonen zeigt den signifikanten Unterschied der Zusammensetzung der Verbindungen **C1b** und **C1c** auf. Mit einem benachbarten Chloratom sind die Protonen schlechter abgeschirmt (3,52 ppm; H9 im Spektrum) als mit einem Bromatom in Nachbarschaft (3,37 ppm; H9' im Spektrum). Die restlichen Signale im Spektrum sind für beide Verbindungen wieder identisch verschoben.

Die vorher beschriebene Möglichkeit einer Reaktion von Kopf- und Endgruppe der Verbindungen **C1** muss für die Lagerung berücksichtigt werden. Das farblose ölige Produkt (**C1b**) zeigte eine Polymerisation bei Raumtemperatur und muss daher bei -20 °C gelagert werden. Die Verbindung **C1c** (mit Bromendgruppen) wies selbst bei -20 °C eine Polymerisation auf (siehe Abbildung 46). Durch eine

zusätzliche Verdünnung in Dichlormethan konnte eine Lagerung über einen langen Zeitraum gewährleistet werden.

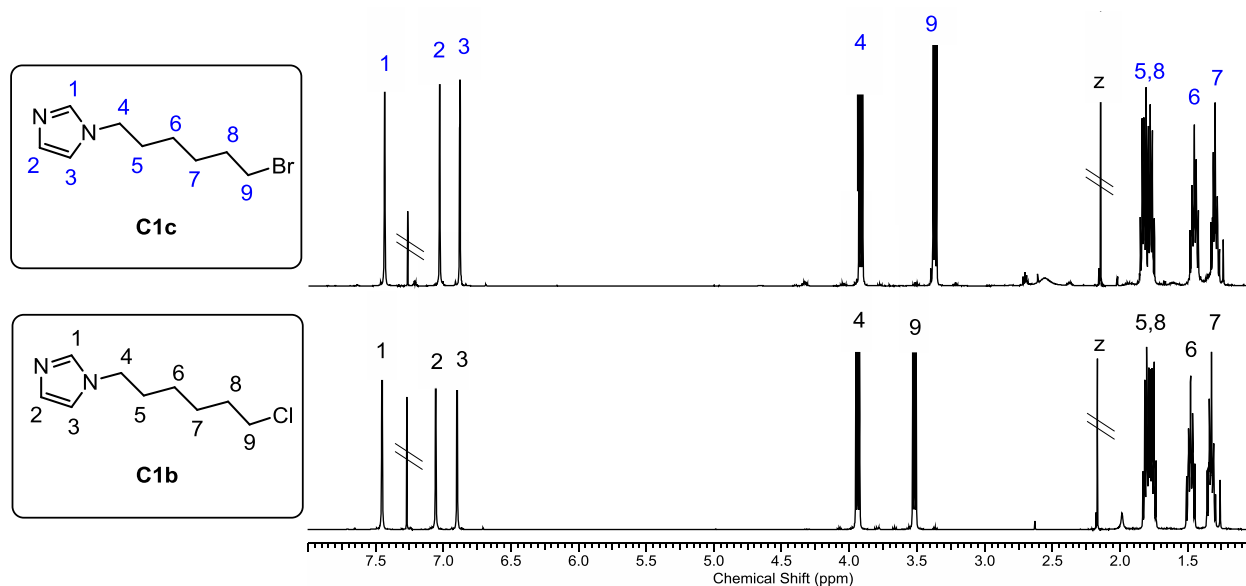


Abbildung 45:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen C1b und C1c nach der Aufreinigung durch Flash-Chromatographie.

In Tabelle 11 ist neben der Zusammensetzung auch die Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen aufgezeigt. Auffällig ist, dass die Länge der Alkylkette oder das verwendete Halogen keinen Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindungen hat.



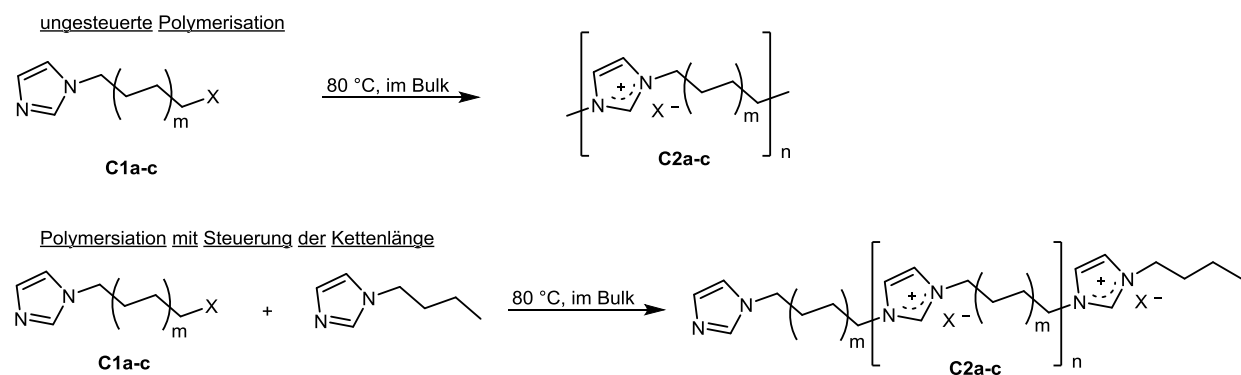
Abbildung 46: Verbindung C1c vor (a) und nach (b) der Lagerung bei  $-20^\circ\text{C}$  für 24h

Aufgrund der bei Zimmertemperatur ablaufenden Polymerisation konnten keine thermischen Kennwerte für die Verbindungen ermittelt werden.

### 3.2.3.2 Synthese der polyionischen Flüssigkeiten basierend auf 1-Halogenalkylimidazol

Die unter 3.2.3.1 synthetisierten Verbindungen eignen sich als Ausgangsverbindungen für die Herstellung polyionischer Flüssigkeiten mittels Kettenwachstumsreaktion. Durch die Imidazolgruppe auf der einen und die Halogengruppe auf der anderen Seite können die Verbindungen mit sich selber reagieren. Während dieser Wachstumsreaktion erfolgt gleichzeitig eine Quaternisierung des Stickstoffs am Imidazol, wodurch ionische Gruppen gebildet werden. So wird aus einer neutral geladenen Monomereinheit ein Polymer mit geladenen Wiederholeinheiten. Die Synthese der polyionischen

Flüssigkeiten erfolgte im Bulk, also ohne Zusatz eines Lösungsmittels, bei 80 °C über Nacht. Zusätzlich wurden Polymerisationen mit Kettenlängenbegrenzung durchgeführt. Dafür wurde 1-Butylimidazol als Stopper eingesetzt und über das Verhältnis der Stoffmengen die Kettenlänge gezielt eingestellt (siehe Schema 27).



Schema 27: Bruttoreaktionsgleichung der Polymerisation der Verbindungen **C1a-c** mit und ohne Steuerung der Kettenlänge.

Tabelle 12 gibt einen Überblick der synthetisierten polyionischen Flüssigkeiten auf Basis der Halogenalkylimidazole **C1a-c**. Die Zahl der Wiederholeinheiten wurde anhand der Endgruppensignale aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie berechnet und  $n$  gibt die mittlere Anzahl der Wiederholeinheiten an. Die Limitierung der Kettenlänge wurde mittels 1-Butylimidazol als Stopper erreicht. **C2b1** und **C2c** sind dagegen unregelmäßige Polymere, das heißt es wurde kein Begrenzer eingesetzt. Für diese Proben konnte keine Abschätzung der Wiederholeinheiten mittels NMR-Spektroskopie erfolgen, da keine Endgruppensignale detektiert werden konnten. Das heißt die Polymere sind entweder hochmolekular, sodass die Endgruppensignale im Rauschen untergehen, oder es kommt zum Ringschluss der längeren Ketten, wodurch keine Signale für freie Imidazoleinheiten mehr detektiert werden können. Aufgrund der hohen Reaktivität der Ausgangsverbindung **C1c** (mit Brom) konnte, basierend auf dieser Verbindung, kein geregeltes Polymer synthetisiert werden. Aus diesem Grund eignen sich die chlorhaltigen Ausgangsverbindungen (**C1a**, **C1b**) besser für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge der polyionischen Flüssigkeiten auf deren Löslichkeit und Glasübergangstemperatur.

Tabelle 12: Zusammensetzung der polyionischen Flüssigkeiten mit Löslichkeit und Glasübergangstemperatur.

Proben- name	Zusammensetzung			Löslichkeit						$T_g$ [°C]
	X	m	n	Wasser	Ethanol	THF	Aceton	$\text{CHCl}_3$	DCM	
<b>C2a</b>	Chlor	1	20	+	-	-	-	-	-	62
<b>C2b1</b>	Chlor	2	-	+	-	-	-	-	-	60
<b>C2b2</b>	Chlor	2	6	+	-	-	-	-	-	46
<b>C2b3</b>	Chlor	2	11	+	-	-	-	-	-	52
<b>C2b4</b>	Chlor	2	20	+	-	-	-	-	-	58
<b>C2c</b>	Brom	2	-	+	-	-	-	-	-	50

THF: Tetrahydrofuran;  $\text{CHCl}_3$ : Chloroform; DCM: Dichlormethan; + löslich, - nicht löslich

Im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen **C1a-c** sind die hier aufgeführten polyionischen Flüssigkeiten nur noch in Wasser löslich. Die entstehenden ionischen Gruppen an jeder Wiederholeinheit führen dazu,

dass die Polymere nur noch in stark polaren Lösungsmitteln gelöst werden können. Die Löslichkeitsuntersuchungen zeigten, dass nur noch Wasser zwischen die Ketten gelangt und das Polymer lösen kann.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Untersuchung der Polymere der C-Serie

In Abbildung 47 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für die Polymere **C2a**, **C2b4** und **C2c** dargestellt. Die Spektren wurden in deuteriertem Wasser (D<sub>2</sub>O) aufgenommen und über dessen chemische Verschiebung (4,75 ppm) geeicht. Die polyionischen Flüssigkeiten **C2a** und **C2b4** wurden mit definierten Kettenlängen synthetisiert, während **C2c** ohne Begrenzung der Kettenlänge synthetisiert wurde.

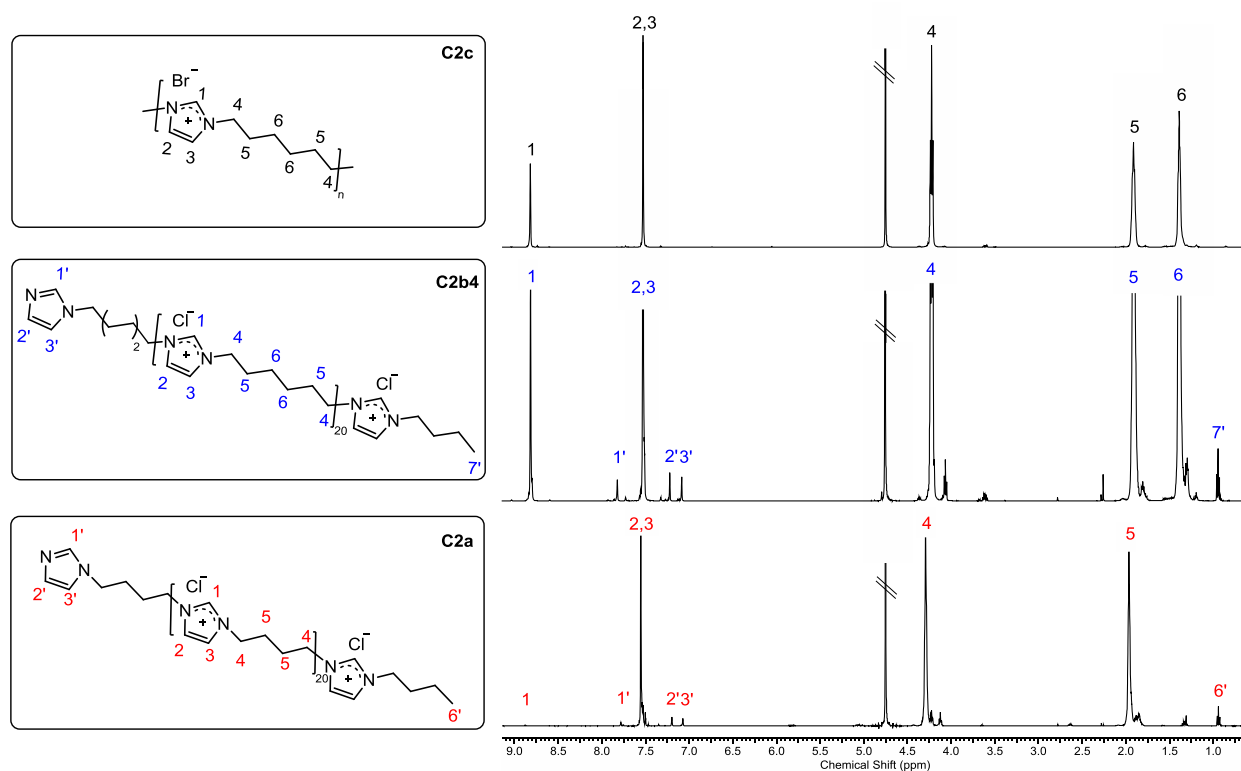


Abbildung 47: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der polyionischen Flüssigkeiten **C2a**, **C2b4** und **C3a**, aufgenommen in D<sub>2</sub>O.

Im Spektrum sind deutlich die Verschiebungen der Protonensignale der geladenen Imidazoliumgruppen (H1; H2 und H3 im Spektrum) zu erkennen. In den Spektren von **C2a** und **C2b4** sind zusätzlich die Signale der Protonen der Imidazolgruppe (Endgruppe; H1'; H2' und H3' im Spektrum) zu erkennen, welche zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge herangezogen werden. Für diese Verbindungen sind ebenfalls die Verschiebungen der Protonen der CH<sub>3</sub>-Endgruppe (H6' und H7') im Spektrum zu erkennen. Auffällig ist, dass für **C2a** die Intensität des Protonensignals H1 sehr stark unterdrückt ist. Beim Proton am C<sub>1</sub>-Kohlenstoff des Imidazols ist ein Austausch mit Deuterium möglich. Durch die Ladung der Stickstoffatome und der Verteilung dieser über den Imidazolring resultiert eine CH-Acidität des C<sub>1</sub>-Atoms. Da mit deuteriertem Wasser als Lösungsmittel ein Überschuss an Deuterium vorhanden ist, kann es dazu kommen, dass durch den schnellen Austausch des Protons mit Deuterium das Signal gesenkt,

oder sogar ausgelöscht wird. Für die Verbindung **C2a** ist dies am deutlichsten zu erkennen. Ebenfalls zu erkennen ist, dass für **C2a** nur zwei weitere Hauptgruppensignale (H4 und H5 im Spektrum) existieren. Die Imidazol- bzw. Imidazoliumgruppen sind in dieser Verbindung über Butylketten miteinander verbunden. In den Wiederholeinheiten sind die Verschiebungen der Protonen der äußeren und inneren  $\text{CH}_2$ -Gruppen aufgrund der gleichen chemischen Umgebung jeweils identisch.

**C2b4** und **C2c** besitzen Hexylketten zwischen den Imidazoliumgruppen, wodurch in deren Spektren auch drei Signale der Wiederholeinheiten (4; 5 und 6 im Spektrum) auftauchen. Auch in diesen Fällen liegen unter einem Signal vier Protonen von je zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit identischer Verschiebung durch eine gleiche chemische Umgebung. Bei **C2c** sind im Vergleich zu den anderen dargestellten Spektren keine Endgruppensignale zu erkennen. Durch die ungesteuerte Polymerisation konnte keine Begrenzung der Kettenlänge sichergestellt werden. Dadurch sind die Signale der Endgruppen entweder aufgrund der hohen Molmasse in der Intensität zu gering, oder existieren aufgrund eines Ringschlusses nicht mehr. Welcher Fall vorliegt konnte mittels NMR-Spektroskopie nicht geklärt werden.

### Thermische Untersuchung zur Polymerisation der Halogenalkylimidazole

Das Polymerisationsverhalten von **C1b** wurde unter anderem auch mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Dafür wurde die Verbindung mit einer Heizrate von 1 K/min auf 200°C aufgeheizt. In Abbildung 48 ist das Ergebnis dargestellt und zeigt einen starken exothermen Peak, welcher auf die Polymerisation zurückzuführen ist. Die Polymerisation der Verbindung startet demnach bei ca. 40°C. Ebenfalls ist zu erkennen, dass ab 150°C scheinbar keine weitere Reaktion von staten geht.

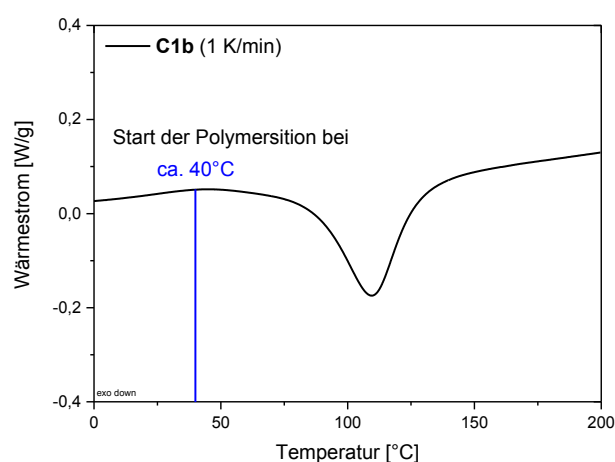


Abbildung 48: Aufheizung der Probe **C1b** mit 1 K/min zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Probe.

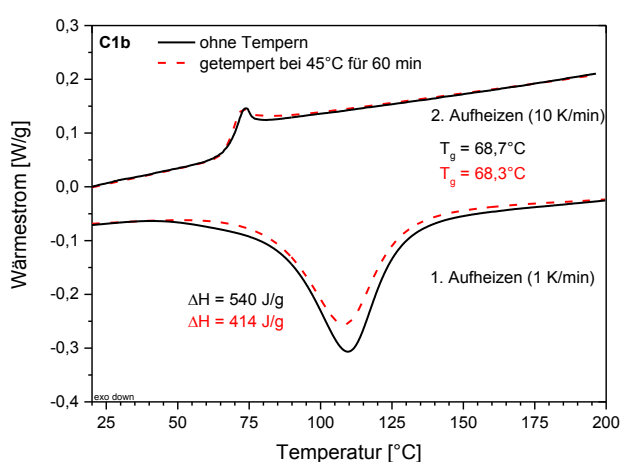


Abbildung 49: DSC-Kurven des 1. und 2. Aufheizens von **C1b** zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens. Rot: vorheriges Tempnen bei 45 °C für 60 min.

In einem weiteren Experiment wurde die Probe **C1b** isotherm bei 45°C für 60 min getempert und anschließend ein vollständiger DSC-Scan durchgeführt (1. Aufheizung mit 1 K/min, danach 10 K/min). Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung sind in Abbildung 49 dargestellt. Die schwarze Linie kennzeichnet den Heizvorgang ohne vorheriges Tempnen. In beiden Fällen ist ein deutlicher exothermer Peak zu

erkennen. Bei der Betrachtung der Reaktionsenthalpie aus beiden Kurven fällt auf, dass die Reaktionsenthalpie nach dem Tempern mit 414 J/g kleiner ist, als ohne vorheriges Tempern mit 540 J/g. Dieser Unterschied ist mit einer Reaktion der Verbindung während des Temperns bei 45 °C zu erklären. **C1b** beginnt bereits bei 45 °C zu reagieren. Die bestimmten Glasübergangstemperaturen aus der zweiten Aufheizung sind mit 68,3 und 68,7 °C nahezu gleich. Das bedeutet, dass die Polymerisation in beiden Fällen im gleichen Maß stattgefunden hat und die Produkte thermisch gleiches Verhalten aufweisen. Die Polymerisation der Verbindung **C1c** (mit Brom) erfolgt deutlich schneller.

#### Thermisches Verhalten der polyionischen Flüssigkeiten der Serie C2b

Die polyionischen Flüssigkeiten aus Tabelle 12 wurden ebenfalls mittels DSC untersucht, um das thermische Verhalten zu charakterisieren und die Glasübergangstemperaturen zu bestimmen. Dafür erfolgte die Aufheizung der PIF einmal bis 150 °C und in einer weiteren Untersuchung bis 250 °C (siehe Abbildung 50). Auffällig dabei war, dass bei der Aufheizung der Proben bis 150 °C keine Glasübergangstemperatur, weder im ersten, noch im zweiten Heizvorgang ermittelt werden konnte. Das Fehlen der Glasübergangstemperatur und der starke, endotherme Übergang bei der 1. Aufheizung der Proben bis 250 °C weisen auf eine hochgeordnete Polymerstruktur hin. Nach Untersuchung der Proben im Labor (Aufheizung im Rundkolben unter Schutzgas) zeigte sich, dass der endotherme Übergang von dem Aufschmelzen der Proben stammt. Eine korrespondierende Kristallisationswärme konnte jedoch beim Abkühlen der Probe in der DSC zunächst nicht beobachtet werden. Eine mögliche Ursache dafür ist die schnelle Abkühlungsrate mit 10 K/min. Es ist bekannt, dass eine schnelle Abkühlung dazu führen kann, dass die Kristallisation nicht eintritt. In Abbildung 50 ist das beschriebene Phänomen stellvertretend für **C2b1** dargestellt. Der breite endotherme Übergang bis ca. 150 °C kann der Verdampfung von Wasser zugesprochen werden. Die Glasübergangstemperatur wurde für alle Proben aus der 2. Aufheizung bestimmt, da in diesen Fällen alle Proben die gleiche thermische Vergangenheit aufweisen und somit die Vergleichbarkeit gegeben ist. Bei allen untersuchten polyionischen Flüssigkeiten der C-Serien mit Chlor wurde ein Aufschmelzen der Polymere bei Temperaturen >200 °C beobachtet.

Die polyionische Flüssigkeit mit Brom (**C2c**) zeigte dabei das Aufschmelzen schon knapp unter 200 °C (siehe Abbildung A 1 im Anhang). Die ermittelte Glasübergangstemperatur von **C2c** lag mit 50 °C auch deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur von **C2b1** (60 °C). Beide Polymere wurden ohne Steuerung der Kettenlänge unter gleichen Bedingungen synthetisiert. Der Unterschied besteht nur im Gegenion der Imidazoliumgruppen. So führen die Wechselwirkungen der ionischen Strukturen mit Chlorid zu stärkeren Clustern im Vergleich zu Bromid. Eine Ursache dafür kann der kleinere Atomradius des Chlors gegenüber Brom sein, der zur Bildung kompakterer Cluster führt. Das würde auch die niedrigere Schmelztemperatur von **C2c** im Vergleich zu **C2b1** erklären.

Die Polymere **C2b1** bis **C2b4** unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anzahl an Wiederholeinheiten, welche einen Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen hat. Mit steigender Anzahl an Wiederholeinheiten von 6 bis 20 (**C2b2** bis **C2b4**) bis hin zur ungesteuerten Polymerisation (**C2b1**) steigt auch die



Glasübergangstemperatur von 46 °C bis 60 °C. Je länger die Ketten werden, desto unbeweglicher werden die Polymere und dies führt zu einem Anstieg der Glasübergangstemperatur.

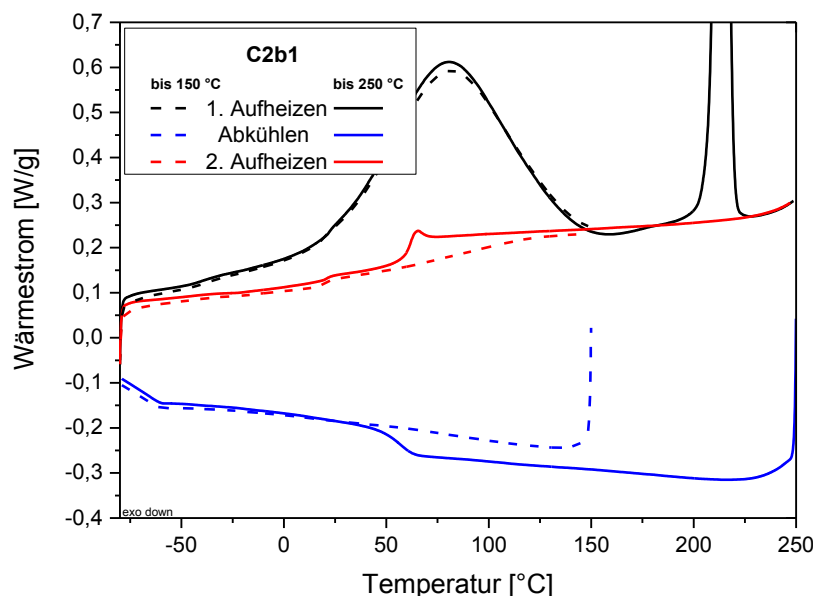


Abbildung 50: Vergleich der DSC Kurven von C2b1 beim Aufheizen bis 150 °C (gestrichelte Linie) und bis 250 °C (durchgezogene Linie).

In weiteren Untersuchungen sollte das Kristallisationsverhalten näher charakterisiert werden. Dafür wurde stellvertretend die Aufheizung der Probe **C2b3** direkt am Ende des Aufschmelzens (i) gestoppt und mit einer Kühlrate von 2 K/min abgekühlt (iv). Unter diesen Bedingungen konnte eine Ausbildung geordneter Strukturen beobachtet werden, was anhand der Kühlkurve (iv) und der zweiten Heizkurve (ii) zu erkennen ist (siehe Abbildung 51). Der breite Übergang aus der ersten Heizkurve ist ebenfalls nicht mehr zu sehen. Das unterstützt die Vermutung, dass es sich dabei um eine Verdampfung von Wasser gehandelt hat. Nach dem Aufheizen auf 240 °C zeigt weder die zweite Abkühlkurve (v), noch die dritte Heizkurve (iii) eine Kristallisation bzw. einen Schmelzpeak. Das bedeutet, dass das Polymer die Fähigkeit verliert auch bei niedrigen Kühlraten (2 K/min) geordnete Strukturen auszubilden. Vermutlich sind nur direkt nach dem Aufschmelzen noch wenige geordnete Strukturen vorhanden, die als Kristallisationskeime fungieren und die Ausbildung geordneter Strukturen ermöglichen.

Das thermische Verhalten von **C2a** unterscheidet sich deutlich von dem der anderen PIF der C-Serie (siehe Abbildung 52). Neben den Glasübergängen bei -27 und 42 °C konnten in den Untersuchungen mehrere Übergänge oberhalb von 100 °C beobachtet werden, welche auf eine komplexe Struktur dieser Verbindung hinweisen. Die Glasübergangstemperaturen deuten auf eine weniger geordnete Struktur im Vergleich zu den anderen Proben (**C2b1** bis **C2b4** und **C2c**) hin. Nach dem ersten Aufheizen bis 225 °C (A) ist die Originalstruktur der synthetisierten Verbindung nahezu ausgelöscht. Ein Glasübergang im zweiten Aufheizen bei 55 °C unterstreicht den amorphen Charakter der Probe. Um einen höheren Ordnungsgrad zu erreichen, wurden mehrere Heiz- und Abkühlzyklen durchgeführt, wobei die Temperatur nach jedem Durchlauf schrittweise erhöht wurde (von 80 bis 225 °C) (Abbildung 52, (B)). Es wurde nach jedem Heizvorgang eine höhere Glasübergangstemperatur beobachtet. Das weist auf eine abnehmende Kettenbeweglichkeit der amorphen Phase hin, da vermutlich durch die temperaturinduzierten

Umlagerungen eine höhere Packungsdichte der Polymerketten erreicht wird. Weiterhin könnte angebundenes Wasser in diesem Vorgang ebenfalls eine Rolle spielen. Eine Verbesserung der übergeordneten Kettenstruktur in Form von Kristallisation konnte nicht beobachtet werden. Die Probe nimmt vielmehr eine amorphe Struktur an.

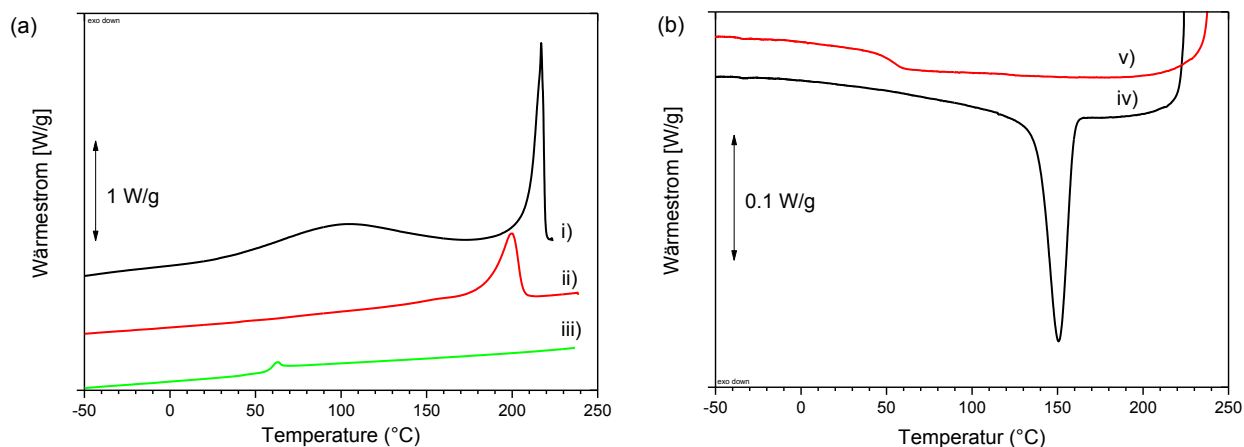


Abbildung 51: Aufheizkurven (a) und Abkühlkurven (b) aus den DSC-Untersuchungen der Probe C2b3 zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens.

Der Unterschied im thermischen Verhalten der Probe **C2a** im Vergleich zu den anderen PIF der C-Serie rührt vermutlich aus den unterschiedlichen Alkylängen zwischen den Imidazoliumeinheiten her. Anscheinend führt die längere Alkylänge, aufgrund einer höheren Kettenbeweglichkeit, bevorzugt zu einer Phasenseparation in polare und unpolare Bereiche.

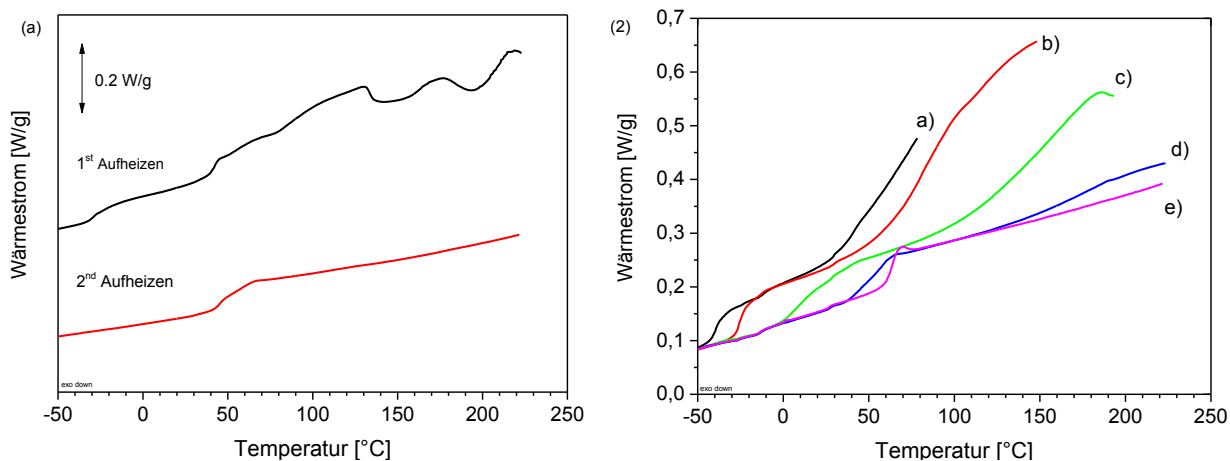


Abbildung 52: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der Probe C2a. (A) Aufheizung bis 225 °C. (B) wiederholtes Aufheizen der Probe: 1. Aufheizen bis 80 °C (a), 2. Aufheizen bis 150 °C (b), 3. Aufheizen bis 195 °C (c), 4. Aufheizen bis 225 °C und 5. Aufheizen bis 225 °C.

#### MALDI-TOF Untersuchungen der Polymere der C-Serie

Die NMR-Untersuchungen zeigen, dass die Polymerisation sehr definiert abläuft. Jedoch zeigt diese Methode nicht auf, ob ggf. Austauschreaktionen den definierten Polymeraufbau (AB-AB-AB) stören. Ein

Spektrum einer Mischung aus einer Kette mit zwei Imidazolendgruppen und einer Kette mit zwei Chlorendgruppen würde sich nicht von einem Spektrum einer Kette mit einer Chlor- und einer Imidazolendgruppe unterscheiden. Um mehr Informationen über die Endgruppen einer Polymerkette zu erfahren, wurden MALDI-TOF Untersuchungen durchgeführt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass solche Untersuchungen, aufgrund des ionischen Charakters der untersuchenden Polymere und aufgrund möglicher chemischer Veränderungen während der Messungen, schwierig sind. Bei der Suche einer geeigneten Matrixsubstanz musste die begrenzte Löslichkeit der Polymere beachtet werden. Da diese nur in Wasser löslich sind, fiel die Wahl auf die 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), welches in Wasser löslich ist und eine gängige Matrixsubstanz darstellt. Allgemein lässt sich sagen, dass die Peaks aus den Untersuchungen vergleichsweise sehr breit sind und eine Vielzahl an kleineren Signalen und Signalgruppen vorhanden sind.

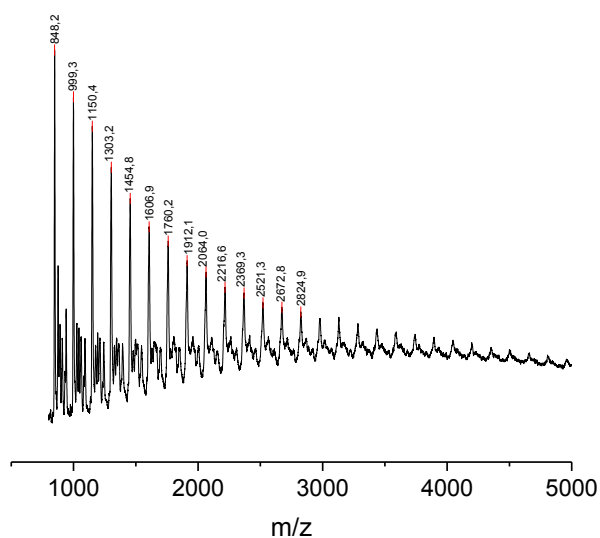


Abbildung 53: MALDI-TOF Spektrum von C2b4 mit DHB als Matrixsubstanz.

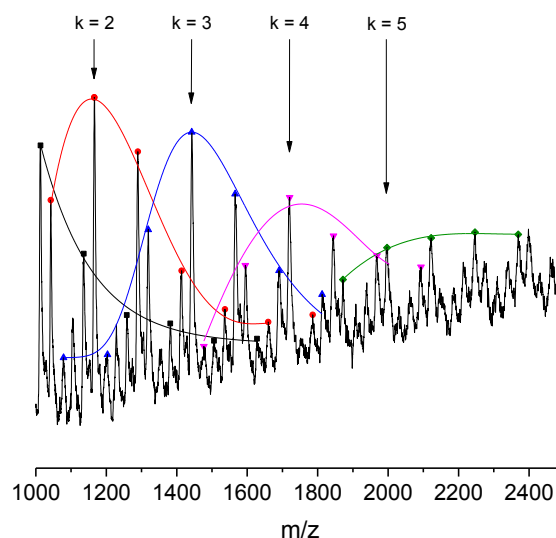


Abbildung 54: MALDI-TOF Spektrum von C2a.

Die ersten Untersuchungen wurden mit dem Polymer **C2b4** durchgeführt. Das Ergebnis der Analyse ist in Abbildung 53 zu sehen. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Hauptsignalen beträgt 152,1 Da. Dieser Signalabstand ist überraschend, da die erwartete Wiederholeinheit eine Molmasse von ca. 186 Da besitzt. Die Signaldifferenz von 152,1 Da könnte sowohl verschiedenen Wiederholeinheiten (siehe Abbildung 55) des Polymers entsprechen, oder dem DHB zugeordnet werden. Das dehydrierte Imidazolium ( $M_A = 150,1$  Da), das hydrierte Imidazolium ( $M_B = 152,1$  Da), ein Matrixmolekül ( $MD = 154,02$  Da), sowie die Hälfte des Imidazolium/Matrix Komplexes ( $M_C = 152,1 \times 2 = 304,1$  Da) besitzen ähnliche molare Massen. Jedoch konnten die Signale nicht sicher zugeordnet werden. Denn obwohl der Blindtest mit DHB keine Clustersignale zeigt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass selbstassoziierte DHB Spezies in Gegenwart des Polymers gebildet werden. Aus der Literatur sind höhere Assoziatbildungen von DHB unter speziellen Bedingungen während MALDI-Untersuchungen bekannt.[136][137]

Die Probleme, die bei der Untersuchung der **C2b** und **C2c** Polymere aufgrund ähnlicher molarer Massen der Wiederholeinheiten im Polymer und der Matrixsubstanz auftauchen, können bei der Untersuchung des **C2a** Polymers ausgeschlossen werden. Die Wiederholeinheit von **C2a** unterscheidet sich deutlich von

**C2b.** In Abbildung 54 ist das MALDI-TOF Spektrum der Verbindung im niedermolekularen Bereich zu sehen. Das vollständige Spektrum ist im Anhang (Abbildung A 2) zu finden. Aufgrund vieler überlagerter Signale ist der hochmolekulare Spektrumsbereich nicht auswertbar. Obwohl das Spektrum sehr komplex ist, konnten mehrere Signalgruppen mit einer durchschnittlichen Distanz von  $m/z = 277,2 \pm 0,9$  Da ( $N = 22$ ) zueinander gefunden werden. Dies entspricht ungefähr der molaren Masse einer mit DHB als Gegenion komplexierten Wiederholeinheit (276,1 Da). Die durchschnittliche Signaldifferenz innerhalb einer Signalgruppe beträgt  $123,0 \pm 2,4$  Da ( $N = 25$ ) und entspricht einer Polymerwiederholeinheit ohne Chlorid (123,1 Da). Dies ist überraschend, da eine komplette Eliminierung der Chloridanionen zu vielfach geladenen Polymerketten führen würde, die kein aufgelöstes Spektrum ergeben würden. Daher muss davon ausgegangen werden, dass während der Probenpräparation oder während der Messung eine Umwandlung der ionischen Imidazoliumeinheiten in neutrale Einheiten mit einer molaren Masse von ca. 123 Da stattfindet.

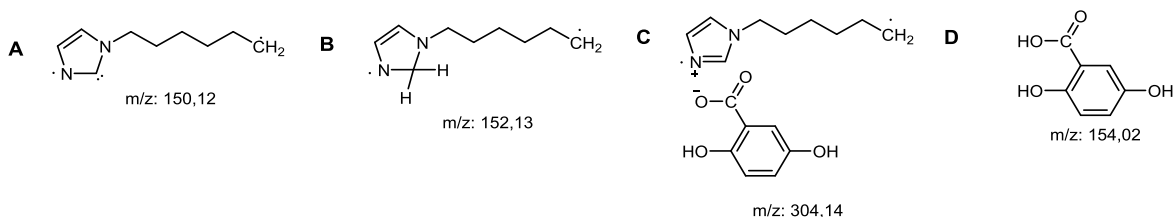
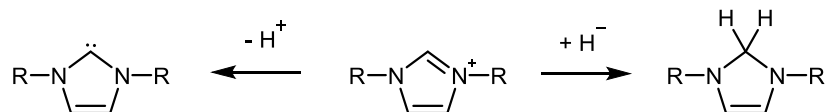


Abbildung 55: Mögliche Wiederholeinheiten mit der detektierten Peakdifferenz von 152,1 Da.

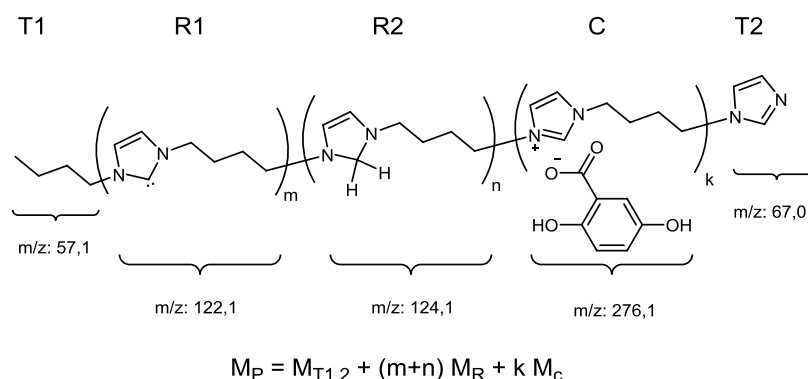
Denkbar wären Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktionen von Imidazoliumsalzen, welche aus der Literatur bekannt sind.[138] Aus diesen Reaktionen resultieren sogenannte stabile N-heterocyclische Carbene (NHC) und Imidazolaminale (siehe Schema 28). Allerdings sind solche Reaktionen bei der Probenvorbereitung nicht zu erwarten. Beim Mischen von **C2a** mit DHB in Wasser konnte ein weißer Feststoff aus der wässrigen Lösung abgetrennt werden, welcher sich als Komplex aus Polymer und DHB herausstellte. Im Überschuss von DHB wurden die Chloridionen vollständig ausgetauscht. Dies bedeutet, dass Wiederholeinheiten mit DHB als Gegenion in dem Polymer sehr viel wahrscheinlicher sind als Wiederholeinheiten mit Chlorid als Gegenion. Der gefundene Signalabstand zwischen den Signalgruppen von 277,2 Da unterstützt die Vermutung der Komplexbildung mit DHB.



Schema 28: Bildung neutraler Reaktionsprodukte durch Dehydrierung und Hydrierung der Imidazoliumsalze

Allerdings wird damit nicht das Auftreten von Signalen mit einem Abstand von 123,0 Da in allen Signalgruppen erklärt. Dadurch, dass Reaktionen nach Schema 28 während der Probenvorbereitung ausgeschlossen werden können, müssen diese während der Messung stattfinden. Offensichtlich ist die angewendete Energie aus dem Laserstrahl hoch genug, um diese Reaktionen zu initiieren. Ob eine Reaktion während der Messung zum Imidazolinal (124,1 Da) oder zum Carben (122,1 Da) bevorzugt stattfindet, konnte aufgrund der zu niedrigen Auflösung der Signale im Spektrum nicht geschlussfolgert werden. Der durchschnittliche Signalabstand von 123,0 Da lässt sogar vermuten, dass beide Strukturen

gebildet werden. Die Bildung von Carbenen wird durch die Untersuchungen von Lambert et al. [138] unterstützt. Die Autoren beschreiben die *in situ* Bildung solcher Carbene bei imidazoliumbasierten polyionischen Flüssigkeiten mit Acetatgegenion durch einfache intramolekulare thermische Aktivierung. Aufgrund des basischen Charakters des Gegenions erfolgt eine Deprotonierung des Imidazoliums an C2-Position. Das untersuchte Polymer ist vergleichbar mit dem hier untersuchten Polymer, welches auch ein Carboxylat als Gegenion besitzt. Auf der anderen Seite ist es möglich, dass durch eine Redoxreaktion, bei der der benötigte Wasserstoff durch eine Reduktion des DHB zur chinoiden Form frei wird, Aminale gebildet werden. Die gleichzeitige Anwesenheit von Carbenen und Aminen im Polymer würde die starke Splittung der Signale im Spektrum und die Abweichungen vom durchschnittlichen Signalabstand erklären. Zusätzlich würde eine weitere Komplexierung mit der chinoiden Form des DHB ebenfalls einen Einfluss auf die Signalauflösung haben.



**Gleichung 1: Berechnung der Signalposition für MALDI-TOF mit unsymmetrischen Endgruppen.**

Um zu bestimmen ob die angenommene, gerichtete Stufenwachstumsreaktion tatsächlich stattfindet, wurden die hypothetischen Signalpositionen für symmetrisch und unsymmetrisch terminierte Polymerketten berechnet. Dafür wurde folgende Formel verwendet:  $M_P = M_{T1,2} + k M_C + (m + n) M_R$ . Wobei  $M_{T1,2}$  die molare Masse der Endgruppen,  $M_C$  die molare Masse der mit DHB komplexierten Wiederholeinheit und  $M_R$  die molare Masse der neutralen Wiederholeinheit darstellt. Die Faktoren  $m$ ,  $n$  und  $k$  sind ganze Zahlen. Die Vorgehensweise für die Berechnung der Signalpositionen mit unsymmetrischen Kettenenden ist in Gleichung 1 demonstriert. Für die neutrale Wiederholeinheit wurde eine durchschnittliche molare Masse von  $M_R = 123,1$  Da angenommen. Die berechneten Signalpositionen und deren Abweichung von den experimentellen Werten sind im Anhang zu finden (siehe Tabelle A 1). Vernünftige Übereinstimmungen konnten nur bei der Berechnung mit unterschiedlichen Kettenenden (T1 und T2) erzielt werden. Jedoch fällt auf, dass bei kleineren molaren Massen die experimentellen Werte niedriger sind, als die der berechneten (bis zu 4,5 Da). Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass die neutrale Wiederholeinheit R1 vorzugsweise gegenüber R2 auftritt oder eine Komplexierung mit der chinoiden Form des DHBs vorliegt. Wegen der höheren Acidität der chinoiden Form ( $pK_a = 0,75 \pm 0,2$ ) [139] sollte trotz des Überschusses an DHB ( $pK_a = 2,98$ ) [140] eher eine Komplexbildung der Imidazoliumgruppe stattfinden.

### 3.2.3.3 Zusammenfassung

Die synthetisierten Halogenalkylimidazole konnten als Ausgangsverbindung zur Synthese von polyionischen Flüssigkeiten herangezogen werden. Es war möglich Polymere mit definierter Kettenstruktur zu synthetisieren, was über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. MALDI-TOF-Untersuchungen bestätigen die Vermutung, dass der Kettenaufbau gerichtet ist (AB-AB-AB...). Das heißt, die entstehenden Polymerketten besitzen unterschiedliche Kettenenden. Austausch Reaktionen, welche ggf. zu Ketten mit gleichen Kettenenden führen, können ausgeschlossen werden. Während die Ausgangsverbindungen noch gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, weisen die polyionischen Flüssigkeiten eine schlechte Löslichkeit auf (nur noch in Wasser).

Die freien Imidazoleinheiten der PIF können nun für eine einseitige Pfropfung mit dem BIIR verwendet werden. Problematisch könnte die beschränkte Löslichkeit der PIF werden. Durch den nachgewiesenen gerichteten Kettenaufbau (AB-AB-AB...) wäre jedoch auch die Verwendung von **C1b** oder **C1c** für BIIR-Mischungen denkbar. Die Verwendung der PIF der C-Serie als Blendkomponente in BIIR wird im Kapitel 3.3.2 beschrieben.

### 3.3 Konzepte zur Selbstheilung in Brombutylkautschuk

In den folgenden Abschnitten werden drei verschiedene Konzepte zur ionischen Modifizierung von BIIR mit PIF aufgezeigt. Dabei ist das Ziel durch eine physikalische Vernetzung über ionische Gruppen reversible Verknüpfungspunkte im BIIR zu erreichen. Diese Reversibilität soll dafür Sorge tragen, dass das Material selbstheilende Eigenschaften aufweist. Wie in der Literatur beschrieben, können ionische Gruppen Cluster bilden, welche sich auflösen und anschließend wieder ausbilden können. Dieses Prinzip soll unter Verwendung von drei verschiedenen PIF in den folgenden Konzepten angewendet werden. Für die Modifizierung stehen dabei die bromierten Isopreneinheiten im BIIR zur Verfügung, welche relativ einfach mit Imidazolgruppen unter Bildung von ionischen Gruppen umgesetzt werden können.

Die drei Konzepte unterscheiden sich dabei hinsichtlich der Mobilität der polyionischen Flüssigkeiten innerhalb des BIIR. Die Beweglichkeit der ionischen Gruppen zur Bildung ionischer Cluster ist ein wichtiger Einflussfaktor zur Ausbildung reversibler nichtkovalenter Vernetzungspunkte. Des Weiteren spielt in Konzept 1 eine Kombination von chemischer und physikalischer Vernetzung eine Rolle, wodurch eine zusätzliche mechanische Stabilität durch die kovalente Vernetzung erreicht werden soll. Dadurch ist die Beweglichkeit der ionischen Gruppen bei Vernetzung nach diesem Konzept am meisten eingeschränkt. In den Konzepten 2 und 3 wird eine kovalente Vernetzung vermieden. In Konzept 2 erfolgt nur eine einseitige Pfropfung der PIF, wodurch eine gute Beweglichkeit der Ketten gewährleistet ist. Die größtmögliche Beweglichkeit wird in Konzept 3 erreicht, da in diesem die PIF frei eingemischt werden und keinerlei Reaktion mit dem BIIR eingehen. Dafür sollen nach diesem Konzept die reaktiven Gruppen des BIIR mit niedermolekularen Verbindungen (Alkylimidazolen) umgesetzt werden.

Mischungen aus BIIR und PIF der A-, B- und C-Serie werden in den folgenden Kapiteln mit dem Vorzeichen **R-** bedacht.

#### 3.3.1 Konzept 1: Selbstheilung durch reaktives Blenden von Brombutylkautschuk mit polyionischen Flüssigkeiten

Konzept 1 beruht auf einer gleichzeitigen kovalenten und nichtkovalenten Vernetzung des BIIR mit Hilfe der PIF der A- und B-Serie. Dabei wurden die PIF mit unumgesetzten Imidazolgruppen, wie z.B. Polymer **A3e** oder **A3h** verwendet. Die unumgesetzten Imidazolgruppen sind in der Lage kovalent mit den bromierten Isopreneinheiten zu reagieren (siehe Schema 29). Durch mehrfache Anbindung innerhalb einer Polymerkette erfolgt eine kovalente Vernetzung des BIIR. Zusätzlich führt die Clusterbildung der Ionischen Gruppen in den Polymeren zu einer physikalischen Vernetzung des BIIR. In Abbildung 56 ist das Prinzip der Einmischung und die einhergehende kovalente Vernetzung dargestellt. Die polyionische Flüssigkeit (blau) weist kovalente Verknüpfungspunkte mit dem BIIR (rot) auf

Durch die kovalente Vernetzung des BIIR, neben der physikalischen Vernetzung über die ionischen Cluster, soll die mechanische Stabilität des BIIR erhöht werden. Die mechanische Stabilität des BIIR ist für

eine spätere Anwendung von besonderem Interesse. Eine Vernetzung nur über ionische Wechselwirkungen könnte dazu führen, dass das Material fließt, d.h., dass es bei Lagerung die Form verliert. Solch ein Verfließen des Materials muss bei konkreten Anwendungen unterbunden werden. Andererseits wird durch die kovalente Vernetzung die Beweglichkeit der polyionischen Flüssigkeit deutlich behindert. Dies könnte einen großen Einfluss auf die Selbstheilung der Blends haben, da im Schadensfall die Neuausbildung und Umordnung von ionischen Clustern stark von der Migration der ionischen Gruppen innerhalb der BIIR-Matrix abhängig ist.

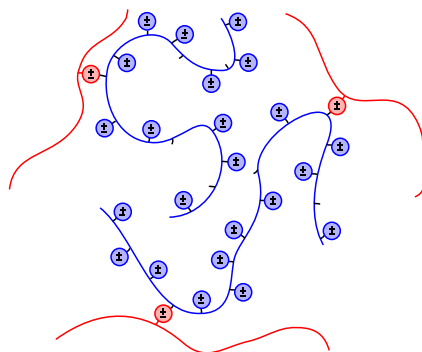


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Einmischung von polyionischen Flüssigkeiten nach Konzept 1. Blau: polyionische Flüssigkeit, Rot: BIIR

### 3.3.1.1 Untersuchungen der Mischungen am Vulkameter

Die Polymere der A- und B-Serie wurden zu 5 wt% in BIIR eingemischt. Die Mischungen erfolgten in einem Laborknetter von HAAKE. Dabei wurden der BIIR und die PIF bei 40 °C für 10 min gemischt. Von den Mischungen wurden ca. 5 g genommen und für die Untersuchung am Vulkameter herangezogen. Folgende Polymere der A- und B-Serie wurden für die Untersuchung verwendet: **A1**; **A2c**; **A3e**; **A3h**; **A3h-2**; **B1**; **B2b** und **B2e**. Die Ergebnisse der Vulkameteruntersuchung bei 170°C sind in Abbildung 57 dargestellt.

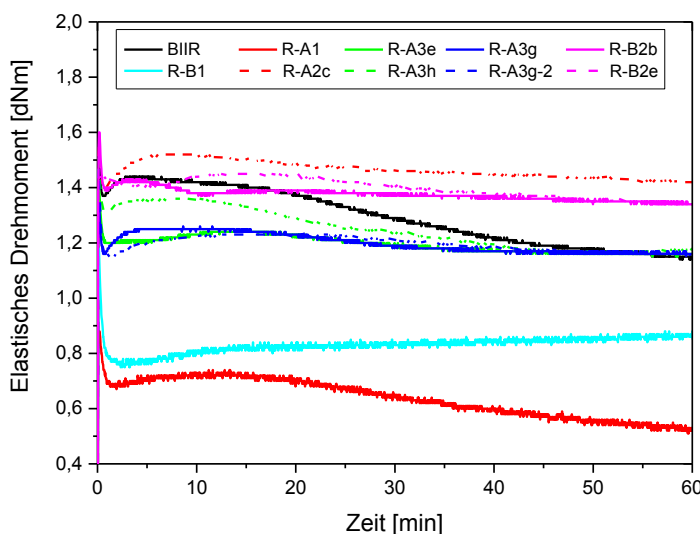
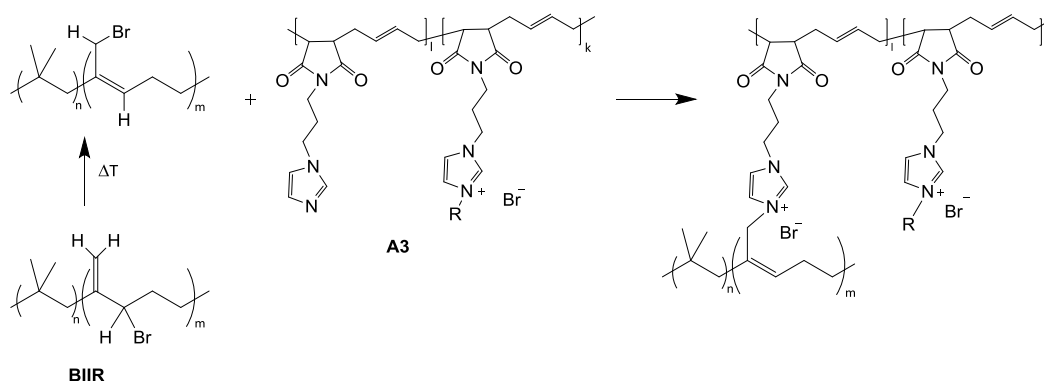


Abbildung 57: Untersuchung der Mischungen nach Konzept 1 mit dem Vulkameter bei 170°C



Bei der Untersuchung von BIIR bei 170 °C am Vulkameter ist zu erkennen, dass das elastische Drehmoment über die Zeit deutlich abnimmt. Die Ursache dafür ist vermutlich ein thermischer Abbau des BIIR. Die Zumischung des Polymers **A1 (R-A1)** zeigt ein deutlich geringeres Drehmoment und ebenfalls eine Abnahme über die Zeit. Anders sieht das für die Mischungen mit den Polymeren mit freien Imidazolgruppen (**R-A2c**, **R-A3e**, **R-A3h**, **R-A3g**, **R-A3g-2**, **R-B2b** und **R-B2e**) aus. Das Drehmoment über die Zeit für diese Proben sinkt nur leicht und bleibt dann konstant. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der Reaktion der freien Imidazolgruppen mit den bromierten Isopreneinheiten, wie in Schema 29 verdeutlicht. Die Mischung mit **A2c**, in dem ausschließlich Imidazoleinheiten enthalten sind, zeigt dabei das höchste Drehmoment über die Zeit. Die hohe Anzahl an freien Imidazolgruppen in diesem Polymer im Vergleich zu den anderen Polymeren der A-Serie unterstützt offenbar die Bildung kovalenter Verknüpfungen zwischen beiden Komponenten. Die dadurch verursachte mechanisch-thermische Stabilisierung wirkt dem Abbau des BIIR entgegen, weshalb das elastische Drehmoment über die Zeit annähernd konstant bleibt. Die Imidazolgruppen der in den weiteren Mischungen verwendeten Polymere der A-Serie (**R-A3e**; **R-A3h**; **R-A3g** und **R-A3g-2**) sind bereits zu einem hohen Grad (60 bis 80 %) vorher alkyltiert worden und weisen eine geringere Menge an reaktiven freien Imidazolgruppen auf. Dadurch ist die Kopplungsreaktion in diesen Fällen gehemmt. Des Weiteren agieren die langen Alkylseitengruppen (Butyl- und Nonyl-) vermutlich als innerer Weichmacher, weshalb das maximale Drehmoment etwas niedriger liegt. Für die Betrachtung der Mischungen mit den Polymeren der B-Serie (**R-B1**; **R-B2b** und **R-B2e**) gilt das gleiche. Eine Ausnahme bildet jedoch die Mischung **R-B1**. Diese sollte sich ähnlich verhalten wie die Mischung **R-A2c**, weil auch in dieser Probe alle Seitenketten freie Imidazolgruppen enthalten. Jedoch konnte keine homogene Mischung des Polyvinylimidazols (**B1**) mit dem BIIR erreicht werden. Diese Inhomogenität wirkt sich auf das elastische Drehmoment aus, welcher deutlich niedriger ist. Wiederum zeigt auch diese Mischung einen Anstieg des elastischen Drehmoments über die Zeit und keinen Abbau des BIIR, weshalb auch hier von einer Kopplungsreaktion nach Schema 29 ausgegangen werden kann.



Schema 29: Kopplungsreaktion mit dem BIIR beispielhaft dargestellt mit den Polymeren der A-Serie.

Die Ergebnisse aus den Vulkameteruntersuchungen unterstützen die Vermutung, dass eine Reaktion zwischen den freien Imidazolgruppen der Polymere und der bromierten Isopreneinheiten analog Schema 29 abläuft. Aus der Literatur ist bekannt, dass dafür jedoch erst die Isomerisierung des BIIR zum *E,Z-Endo*-Brombutyl, wie sie auch in Abschnitt 3.1.1 dargestellt ist, notwendig ist. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung mit der Tatsache, dass die Mischungen nach der thermischen Behandlung nicht mehr löslich waren.

### 3.3.1.2 *Probenvorbereitung und Charakterisierung der Mischungen*

Für die Bestimmung der Materialkennwerte wurden Probekörper hergestellt, an denen thermische und mechanische Untersuchungen durchgeführt wurden. Dafür erfolgte nach dem Mischen ein Formpressen. Die Bedingungen der Einmischung und die Pressbedingungen sind unter Abschnitt 5.6 aufgeführt. Während des Pressvorgangs soll die unter Schema 29 dargestellte Reaktion stattfinden. Um den thermischen Abbau des BIIR einzuschränken, wurden die Probekörper bei Temperaturen unterhalb von 160 °C gepresst. Optimale Ergebnisse konnten bei einer Presstemperatur von 140 °C und einer Pressdauer von 240 min erzielt werden. Da es nicht möglich war, den Umsatz der Reaktion zwischen Polymer und BIIR mittels spektroskopischer Methoden zu ermitteln (Proben nicht löslich bzw. Anteil der reaktiven Spezies unterhalb der Nachweisgrenzen), wurden die mechanischen Kennwerte als Index für den Umsatz herangezogen.

Nach dem Pressen zeigten sich bei einigen Mischungen makroskopische Einschlüsse an Polymer im BIIR. Diese rühren von einer schlechten Verteilung der Beimischungen innerhalb der Gummimatrix. Eine schlechte Verträglichkeit mit dem BIIR konnte für die Polymere **A1**, **A3e**, **B1** und **B2b** beobachtet werden. Der stark polare Charakter dieser Polymere verhindert eine gute Durchmischung der Komponenten, weshalb diese Mischungen nicht weiter verwendet und charakterisiert wurden. Gute Mischergebnisse konnten mit den Polymeren **A2c**, **A3h**, **A3h-2** und **B2e** erreicht werden.

#### Thermisches Verhalten der Mischungen

In Abbildung 58 sind die 2. Aufheizkurven aus den DSC-Untersuchungen für unterschiedliche BIIR-Mischungen dargestellt. Untersucht wurden der BIIR und dessen Mischungen mit den Polymeren **A2c**, **A3h**, **A3h-2** und **B2e**. Das thermische Verhalten des BIIR wurde bereits in Abschnitt 3.1.2 näher erläutert, weswegen nur auf die Unterschiede zu den Mischungen eingegangen wird.

Die vier untersuchten Mischungen zeigen zunächst den spezifischen Glasübergang des BIIR bei -64 °C. Weiterhin weisen die Mischungen einen weiteren endothermen Übergang auf. Da dieser bei BIIR nicht auftritt, kann dessen Ursache nur bei den Zumischungen liegen. Die Glasübergangstemperaturen der verwendeten Polymere liegen jedoch deutlich über den hier gefundenen Übergängen (vergleiche Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2). Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei womöglich um weitere Übergänge der Mischphasen handeln könnte. Diese könnten theoretisch ihre Ursache in den Grenzflächenübergängen haben, da innerhalb der Grenzfläche eine veränderte Mobilität der Spezies vorliegt. Ein weiterer thermischer Übergang bei 110 – 120 °C, wie ihn BIIR aufweist, konnte nicht beobachtet werden.

Generell zeigt sich eine deutliche Beeinflussung der Beimischungen auf das thermische Verhalten und damit auf die Morphologie des Elastomers. Zu diesem Zeitpunkt sind die Ursachen für die auftretenden Phänomene nicht vollständig aufgeklärt und bedürfen deshalb weiterer Aufmerksamkeit. Dass es sich bei

diesen Effekten um Zufallserscheinungen oder Verunreinigungen handelt, kann jedoch ausgeschlossen werden. Das identische Auftreten der Effekte in unterschiedlichen, aber sehr ähnlichen, Verbindungen deutet auf eine Systematik hin.

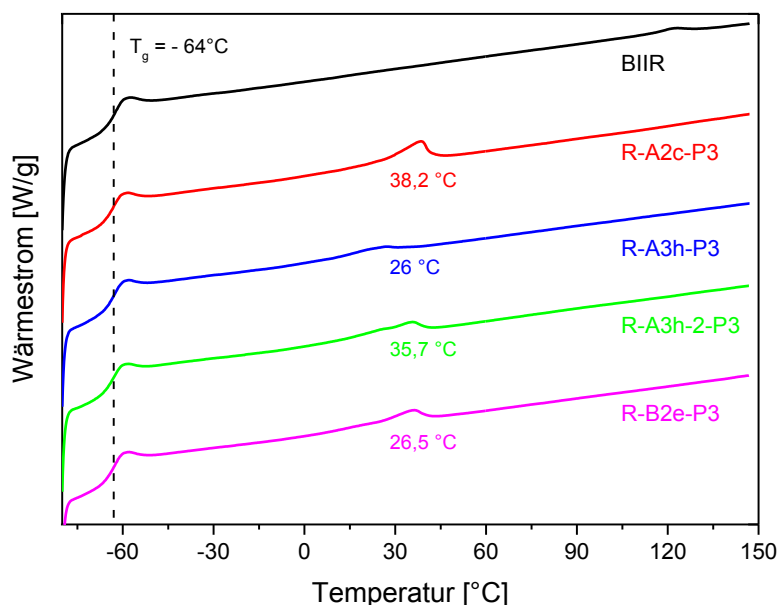


Abbildung 58: Thermisches Verhalten der Mischungen BIIR, R-A2c-P3, R A3h P3 und R-B2e-P3 (2. Aufheizkurve)

### Mechanisches Verhalten der Mischungen

Für die Mechanisch-Dynamische-Analyse wurden ebenfalls die gepressten Proben herangezogen. Dafür wurden Probekörper mit den Maßen 35x10x2 mm aus den gepressten Platten gestanzt. Zusätzlich zu den Mischungen mit den Polymeren der A- und B-Serie wurden vergleichend der unbehandelte BIIR und ein konventionell schwefelvernetzter BIIR untersucht. In Abbildung 59 sind der Speicher- ( $E'$ ) und Verlustmodul ( $E''$ ) für BIIR, schwefelvernetzten BIIR und Mischungen aus BIIR mit polyionischen Flüssigkeiten (**R-A2c-P3**, **R-A3h-P3**, **R-B2e-P3**) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Das typische Verhalten im Bereich der Glasübergangstemperatur (-60 bis -20 °C) von BIIR ist durch die Zumischungen nicht beeinflusst. Im Speichermodul sind Unterschiede im Plateaubereich bei hohen Temperaturen (> 80°C) sichtbar (siehe Abbildung 59, rechts). In diesem Bereich zeigt der schwefelvernetzte BIIR den höchsten Speichermodul, während der BIIR ohne Zusätze den kleinsten Modul aufweist. Durch die kovalente Vernetzung des BIIR mit Schwefel kann ein elastisches Verhalten der Probe auch bei hohen Temperaturen beobachtet werden, während unvernetzter BIIR und die Mischungen einen leichten Abfall des Speichermoduls aufweisen. Durch die nur geringe kovalente Vernetzung des BIIR mit den PIF (**A2c**; **A3h**; **B2e**) ist deren viskoelastische Verhalten nicht mit dem des schwefelvernetzten BIIR vergleichbar, wodurch ein Fließen der Materialien zu beobachten ist (Absinken des Speichermoduls). Im Verlustmodul ist ein kleiner thermischer Übergang beim schwefelvernetzten BIIR zwischen 80 und 100 °C zu beobachten, dessen Ursprung noch nicht geklärt werden konnte. Ansonsten weisen alle Proben auch bei hohen Temperaturen kein signifikant unterschiedliches Verhalten im Verlustmodul auf.

In Abbildung 60 ist der Verlustfaktor für die unterschiedlichen BIIR-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eindeutig zu erkennen ist der typische Glasübergangsbereich des BIIR mit der  $\beta$ -Relaxation der freien Kettenenden.[120] Bei hohen Temperaturen weist nur der schwefelvernetzte BIIR keinen Anstieg des Verlustfaktors auf (elastisches Verhalten), während die anderen Proben ein viskoses Fließen des Materials erkennen lassen (Anstieg des Verlustfaktors). Die Vernetzung in den mit polyionischen Flüssigkeiten modifizierten BIIR ist für eine mechanische Stabilität der Proben bei höheren Temperaturen nicht ausreichend. Zusammenfassend lässt sich aus den Untersuchungen mittels DMA zeigen, dass die mit PIF modifizierten BIIR Proben im viskoelastischen Verhalten nicht mit einem schwefelvernetzten BIIR zu vergleichen sind. Die Vernetzung durch die PIF ist nicht stark genug, um ein viskoses Fließen bei hohen Temperaturen zu verhindern. Neben der kovalenten Vernetzung ist in den mit PIF modifizierten BIIR-Proben eine physikalische Vernetzung durch die Bildung von ionischen Clustern möglich. Dadurch stünden mehr Vernetzungspunkte zur Verfügung, welche das Material mechanisch stabiler machen sollten. Jedoch werden diese bei erhöhten Temperaturen aufgebrochen, weshalb deren Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen nicht beobachtet werden konnte.

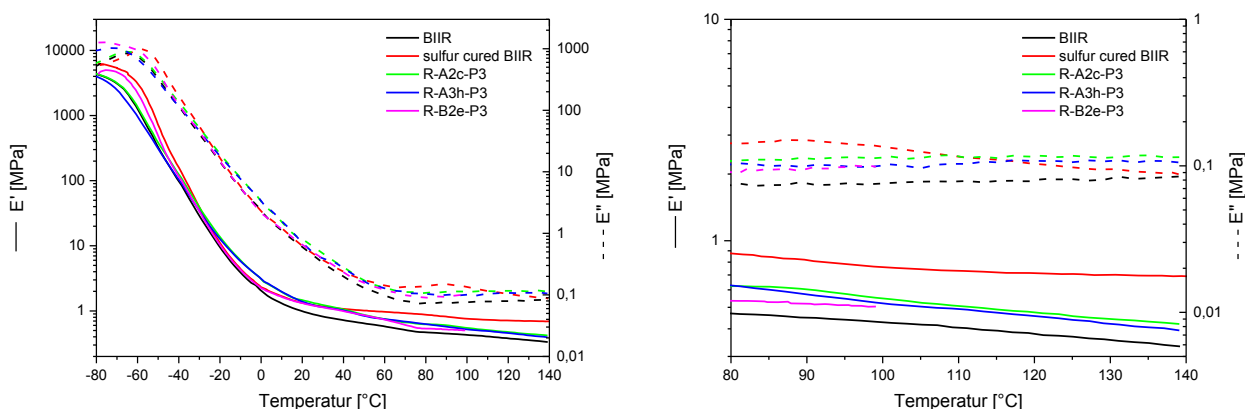


Abbildung 59: Speicher- ( $E'$ ) und Verlustmodul ( $E''$ ) von BIIR mit Zumischungen verschiedener Polymere der A- und B-Serie. links: über den gesamten Temperaturbereich; rechts: im Plateaubereich  $T > 80$  °C.

Zusätzliche Informationen zur Vernetzungsdichte erbrachten Quellungsversuche. Die Durchführung der Experimente ist unter Abschnitt 5.7 beschrieben. Die Berechnung der Vernetzungsdichte erfolgte nach der Flory-Rehner Gleichung (siehe Gleichung 4 im Abschnitt 5.7).[141][142] In Tabelle 13 sind die Quellungsgrade und die Vernetzungsdichte für den schwefelvernetzten BIIR und den Mischungen **R-A2c-P3**, **R-A3h-P3** und **R-B2e-P3** in zwei verschiedenen Lösungsmitteln aufgezeigt. In beiden Lösungsmitteln ist der unvernetzte BIIR löslich. Anhand der Werte lässt sich ein deutlich höherer Quellungsgrad für die Mischungen mit den Polymeren im Vergleich zu dem schwefelvernetzten BIIR erkennen. Auffällig ist, dass der Quellungsgrad in Chloroform im Vergleich zum Toluol größer ist, wodurch geschlossen werden kann, dass Chloroform besser zwischen die Ketten des BIIR penetrieren kann. Je stärker das Netzwerk quillt, umso weniger stark ist es vernetzt. Die Mischungen von Polymer und BIIR weisen alle einen untereinander vergleichbaren Quellungsgrad und eine vergleichbare Vernetzungsdichte auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Vernetzungsgrad in allen drei Proben annähernd gleich ist. Der schwefelvernetzte BIIR weist im Vergleich dazu einen deutlich

niedrigeren Quellungsgrad und eine höhere Vernetzungsdichte auf. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der DMA.

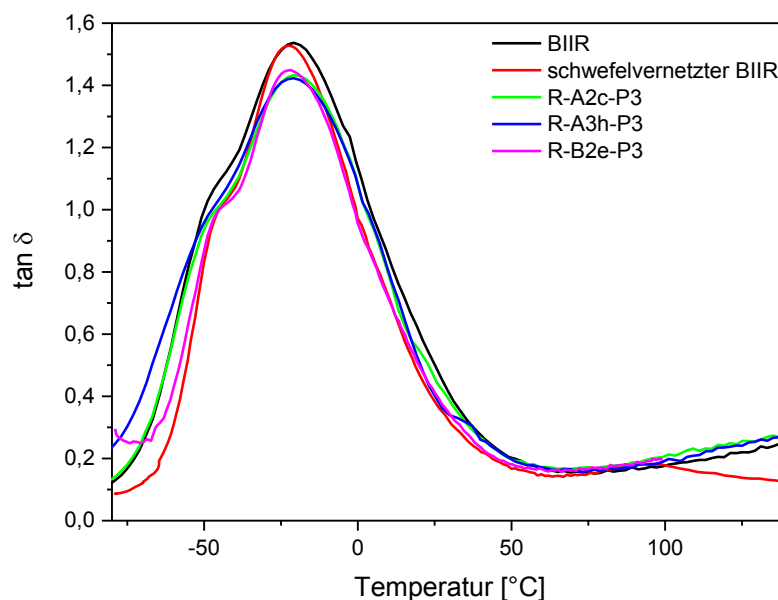


Abbildung 60: Verlustfaktor von BIIR mit Zumischungen verschiedener Polymere der A- und B-Serie.

Neben den rheologischen und DMA-Untersuchungen wurden auch Zugversuche an den gepressten Proben durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten an Standardprobekörpern der DIN Norm 53504 S2 und 53504 S3 mit einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/s. Untersucht wurden BIIR, schwefelvernetzter BIIR sowie die Mischungen **R-A2c-P3**, **R-A3h-P3**, **R-A3h-2-P3** und **R-B2e-P3**. In Abbildung 61 sind die Ergebnisse von jeweils einem Zugversuch der verschiedenen Mischungen dargestellt. Auffällig ist der unterschiedliche Verlauf der Kraft-Dehnungskurve des schwefelvernetzten BIIR gegenüber den anderen Mischungen. Durch die kovalente Vernetzung mit Schwefel erhöht sich die mechanische Stabilität des BIIR deutlich.

Tabelle 13: Quellungsgrad  $Q_{eq}$  und Vernetzungsdichte nach Flory-Rehner verschiedener kovalent vernetzter BIIR Proben in Toluol und Chloroform.

Mischung	Toluol		Chloroform	
	Quellungsgrad $Q_{eq}$	Vernetzungsdichte $10^{-5} \text{ mol/cm}^3$	Quellungsgrad $Q_{eq}$	Vernetzungsdichte $10^{-5} \text{ mol/cm}^3$
schwefelvernetzter BIIR	3.28	40.67	7.38	9.70
<b>R-A2c-P3</b>	17.64	1.10	37.30	0.46
<b>R-A3h-P3</b>	18.35	1.02	20.67	1.34
<b>R-B2e-P3</b>	15.44	1.42	34.70	0.53

Die Modifizierung des BIIR mit den polyionischen Flüssigkeiten **A3h**, **A3h-2** und **B2e** zeigen hingegen deutlich geringere mechanische Stabilität bei den Zugversuchen. Die Mischung **R-A2c-P3**, in welche das Polymer **A2c** ohne ionische Gruppen eingemischt wurde, dient als Referenz, um den Einfluss der ionischen Gruppen auf die mechanischen Eigenschaften und die Selbstheilungseigenschaften zu überprüfen. Alle untersuchten Mischungen weisen ein vom BIIR abweichendes Verhalten in den Zug-

Dehnungskurven auf. Während der BIIR nach einer kurzen elastischen Verformung eine plastische Verformung unter Abnahme der Zugspannung zeigt, welche auf die Zerstörung der Struktur hinweist, zeigen die anderen Proben bis zum Versagen keine Abnahme der Zugspannung. Die Mischungen mit den polyionischen Flüssigkeiten **A3h** und **B2e** zeigen darüber hinaus einen Anstieg der Zugspannung mit voranschreitender Dehnung. Dieser beruht auf der Kaltverfestigung (engl. *strain hardening*) des Materials bei Verzug. Da solch eine Kaltverfestigung nur bei der Mischung mit polyionischen Flüssigkeiten (**R-A3h-P3**, **R-B2e-P3**) auftritt, kann deren Ursprung auf das Vorhandensein dieser ionischen Strukturen zurückgeführt werden. Der schwefelvernetzte BIIR zeigt ebenfalls eine Kaltverfestigung. Jedoch sind deren Ursprung die kovalenten Vernetzungspunkte.

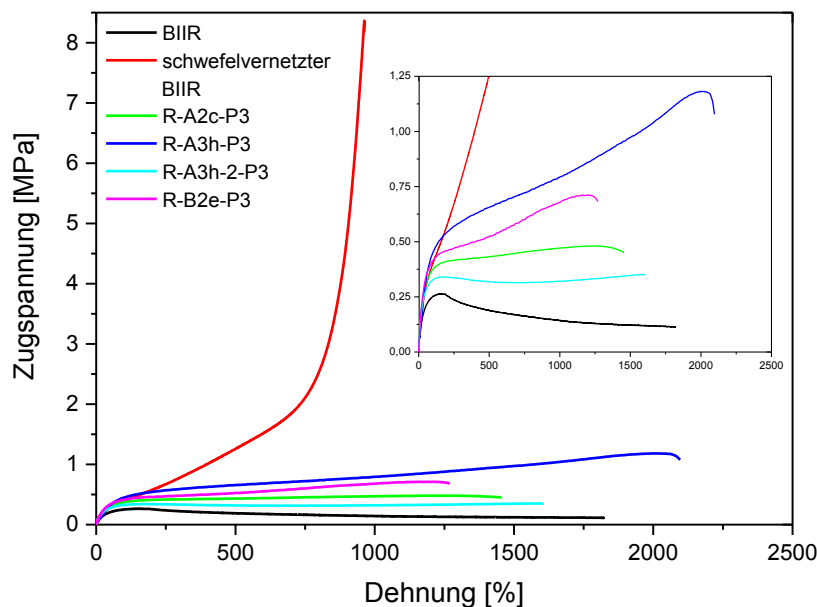


Abbildung 61: Zug-Dehnungskurven verschiedener Mischungen von BIIR mit PIF.

In Abbildung 62 ist das Prinzip der Kaltverfestigung grafisch dargestellt. Die sich ausbildenden ionischen Cluster in den Gummimischungen liegen aufgrund der beschränkten Beweglichkeit, verursacht durch die kovalente Vernetzung der Polymere, separiert voneinander in der BIIR-Matrix vor. Die ionischen Cluster liefern weitere Vernetzungspunkte im BIIR und tragen zur mechanischen Stabilität der Probe bei. Die zunehmende Verstreckung der Probe während des Zugversuches führt zu einer Verringerung des Querschnitts der Probe ( $A_1 > A_2$ ). Dies führt wiederum zu einer Annäherung verschiedener ionischer Cluster und damit zur Ausbildung größerer ionischer Cluster. Dadurch entstehen neue und stärkere Vernetzungspunkte, welche einen direkten Einfluss auf die mechanische Stabilität des BIIR haben und zu einem Anstieg in der Zugspannung führen. Die Mischung **R-A3h-2-P3** sollte einen ähnlichen Verlauf wie die Mischung **R-A3h-P3** aufweisen, da sich die eingebundenen polyionischen Flüssigkeiten nur hinsichtlich des Anions unterscheiden. **A3h-2** besitzt Dodecylbenzensulfonat anstelle von Bromid als Gegenion. Aufgrund der besseren Löslichkeit und der damit verbundenen Verträglichkeit mit dem BIIR wurde auf einen positiven Effekt gehofft. Jedoch sind die sich bildenden Cluster mit Dodecylbenzensulfonat aufgrund der sterisch sehr anspruchsvollen Struktur vermutlich weniger stark. Dadurch sind die nichtkovalenten Vernetzungspunkte (ionische Cluster) schwächer als die kovalenten Vernetzungspunkte und liefern keinen ausreichend großen Beitrag zur mechanischen Stabilität und

weisen keine Kaltverfestigung auf. Der Verlauf der Kurve ist eher vergleichbar mit der Mischung **R-A2c-P3**, in der das Ausgangspolymer ohne ionische Modifizierung eingemischt wurde.

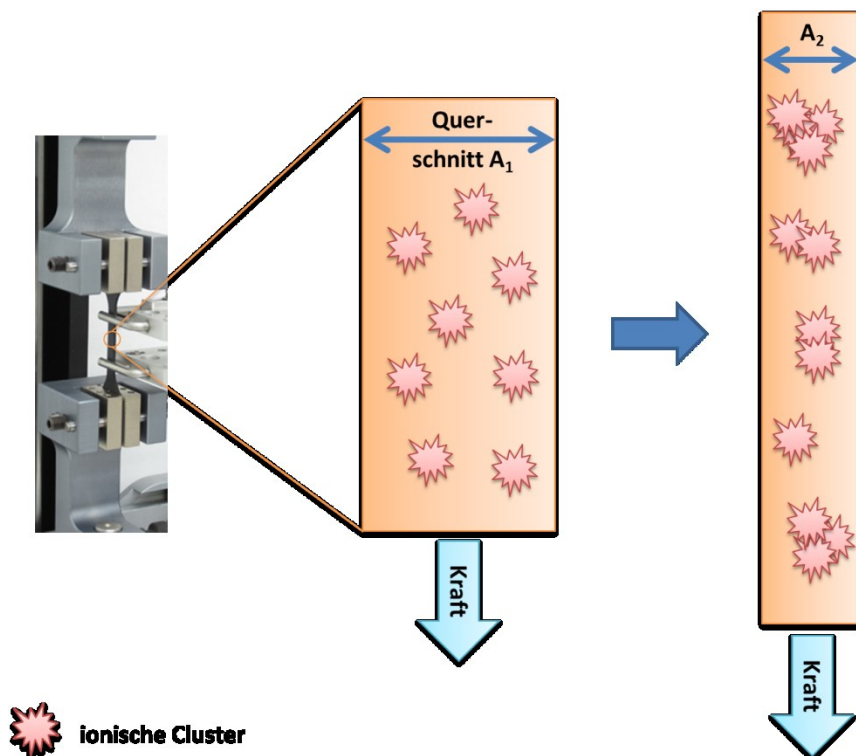


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Kaltverfestigung durch Ausbildung größerer Cluster mit abnehmenden Querschnitt während des Zugversuches.[143]

Für den Vergleich der maximalen Zugspannung und Dehnung bei Bruch wurden die Mittelwerte aus drei Zugproben verwendet. Ein Vergleich dieser Kennwerte für die untersuchten Mischungen ist in Abbildung 63 dargestellt. Die höchste Zugspannung mit ca. 7 MPa weist der schwefelvernetzte BIIR auf, wohingegen die größte Dehnung (ca. 1800 %) für die Mischung **R-A3h-P3** ermittelt wurde. Der BIIR besitzt eine Zugspannung bei Bruch von ca. 0,13 MPa und eine Dehnung bei Bruch von ca. 1380 %. Sämtliche zugesetzten Polymere führten zu einer Erhöhung der maximalen Zugspannung und zu einer vergleichbaren Dehnung bei Bruch. Lediglich die Mischung **R-A3h-P3** lieferte eine erhöhte Dehnung in den Zugversuchen. Der deutlich stärker vernetzte schwefelvernetzte BIIR (siehe Quellungsexperimente) weist eine geringere Dehnung bei Bruch auf. Dies war jedoch zu erwarten, da eine Vernetzung zu einer Abnahme der Dehnbarkeit und zu einem Anstieg der mechanischen Stabilität führt. Die durch die Reaktion zwischen den bromierten Isopreneinheiten des BIIR und den freien Imidazoleinheiten der Polymere auftretende Vernetzung ist die Ursache für den Anstieg der Zugspannung bei Bruch. Die Einführung von ionischen Gruppen in die Polymerstruktur (**A3h**, **A3h-2** und **B2e** im Vergleich zu **A2c**) ermöglichte die Ausbildung weiterer Vernetzungspunkte über die Ausbildung ionischer Cluster. Diese führen zu einer mechanischen Verstärkung des Materials und zu erhöhten Zugspannungen bei Bruch (**A3h**, **B2e**). Dass diese Zunahme bei der Mischung mit **A3h-2** nicht zu beobachten war, kann auf die vorher schon erwähnten schwachen ionischen Clustern mit Dodecylbenzensulfonat als Gegenion zurückgeführt werden. Aus den Mischungen mit polyionischen Flüssigkeiten zeigten sich die höchste Zugspannung und Dehnung bei der Probe **R-A3h-P3**. Auch wenn die mechanische Stabilität dieser

Mischung nicht mit dem konventionell schwefelvernetzten BIIR vergleichbar ist, zeigt sich doch ein deutlich positiver Einfluss der physikalischen Vernetzung über ionische Cluster im Vergleich zu der Mischung **R-A2c-P3** ohne ionische Strukturen.

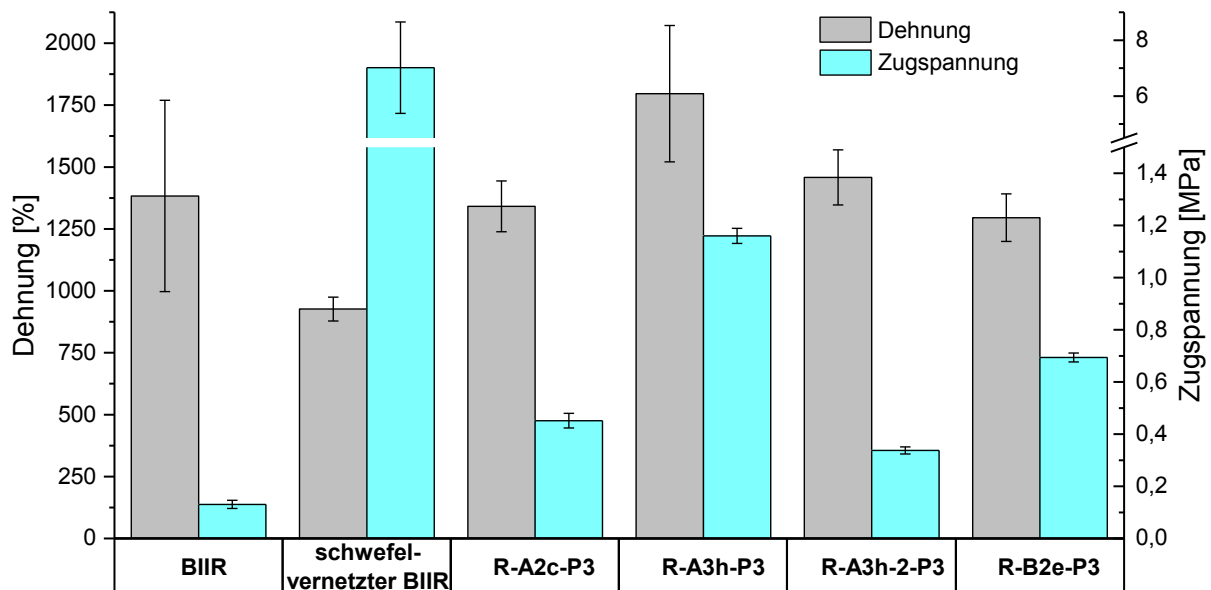


Abbildung 63: Maximale Dehnung und maximale Zugspannung bei Bruch verschiedener Mischungen aus den Zugversuchen. (Mittelwert aus jeweils drei Messungen)

### 3.3.1.3 Untersuchungen zur Selbstheilung

Heilungsversuche wurden an zerschnittenen Zugprobekörpern durchgeführt, welche mit einem Rasiermesser durchtrennt wurden und anschließend per Hand für zwei Sekunden aneinandergepresst wurden. Anschließend erfolgte die Heilung ohne zusätzlichen Druck bei 70 °C für 16 h. Zur Ermittlung der Selbstheilungseigenschaften wurden die zerschnittenen und geheilten Zugprobekörper (nach den DIN Normen 53504 S2 und 53504 S3) mit einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/s untersucht. Dann wurden die maximale Zugspannung und Dehnung bei Bruch der geheilten Proben mit denen der unbehandelten Proben aus Kapitel 0 miteinander verglichen. Die Berechnung der Heilungsrate erfolgte analog Gleichung 2, wobei K der der Bruchdehnung ( $\epsilon$ ) bzw. der Bruchspannung ( $\sigma$ ) aus den Zugversuchen entspricht.

$$\text{Heilungsrate \%} = \frac{K_{\text{geheilt}}}{K_{\text{unbehandelt}}} \cdot 100$$

Gleichung 2: Berechnung der Heilungsrate. K entspricht den Zugspannungen ( $\sigma$ ) oder Dehnungen ( $\epsilon$ ) bei Bruch der geheilten und unbehandelten Proben.

Die Heilungsexperimente wurden nach Methode 1 (siehe Abschnitt 5.6.4) durchgeführt. Das Zusammenführen der Schnittflächen erfolgte per Hand und ohne definierten, reproduzierbaren Druck. Dadurch ergaben sich teils große Schwankungen in den Ergebnissen (siehe Abbildung A 3). Für die Berechnung wurde der Durchschnitt aus drei Messungen verwendet. Für die Probe **R-A2c-P3** standen



nur zwei Zugprobekörper zur Verfügung, weshalb in diesem Fall der Mittelwert aus zwei experimentellen Werten ermittelt wurde.

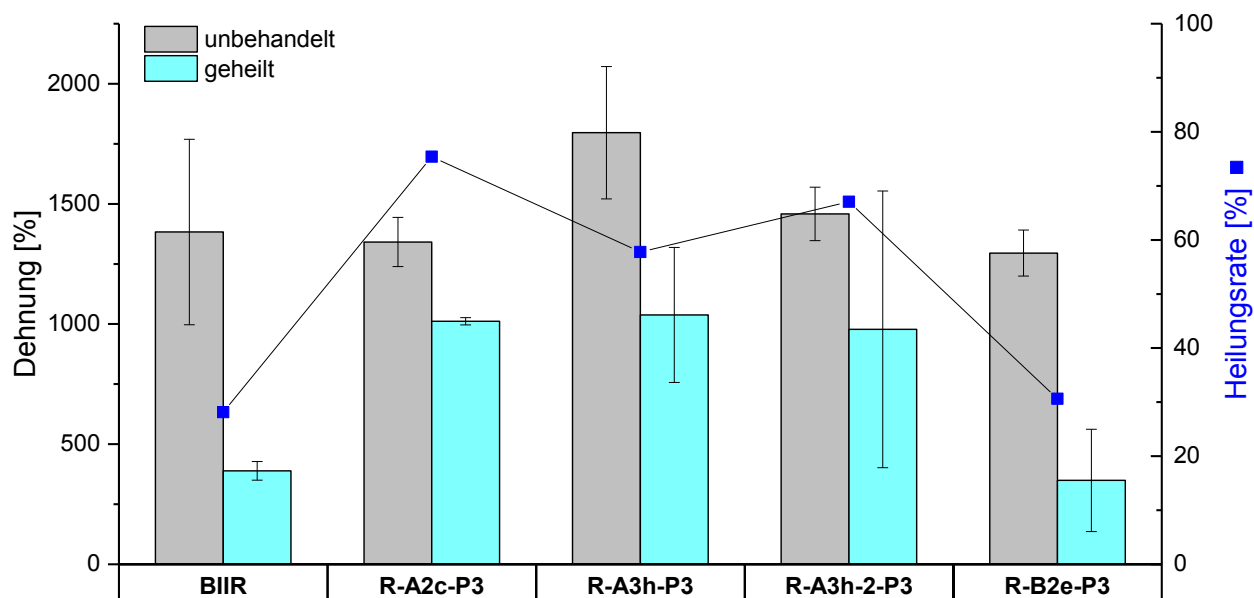


Abbildung 64: Gegenüberstellung der maximalen Dehnung bei Bruch für verschiedene Mischungen aus den Zuguntersuchungen für unbehandelte und geheilte Proben. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Dehnung angegeben.

Die Gegenüberstellung der maximalen Dehnung bei Bruch von geheilten und unbehandelten Proben ist in Abbildung 64 dargestellt. Zusätzlich ist die Heilungsrate bezüglich der Dehnung mit angegeben. Zu beobachten ist, dass in keiner Mischung die ursprüngliche Dehnung nach den Selbstheilungsexperimenten erreicht wurde. Dies war auch nicht zu erwarten, da die kovalenten Vernetzungen in den Mischungen nicht reversibel sind und daher nur die physikalische Vernetzung über ionische Cluster zur mechanischen Stabilität beitragen kann. Durch Schädigung des kovalenten Netzwerks kommt es zu einem irreversiblen Verlust in den mechanischen Eigenschaften der Mischungen. Die höchste Heilungsrate mit 75 % konnte für die Mischung **R-A2c-P3** ermittelt werden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass nur zwei Messpunkte für diese Probe aufgenommen wurden, weshalb weitere Untersuchungen notwendig sind, um die Daten zu bestätigen. Die Selbstheilung könnte in diesem Fall auf eine geringe physikalische Vernetzung über ionische Gruppen zurückzuführen sein. Durch die kovalente Verknüpfung des Polymers **A2c** mit BIIR entstehen an den Vernetzungsstellen ionische Gruppen. Diese könnten nun einen Einfluss auf die Heilung der Probe haben, liegen allerdings nur in geringer Anzahl vor. Die schlechtesten Heilungsraten wurden für die Proben BIIR und **R-B2e-P3** ermittelt. Während eine schlechte Heilungsrate bei BIIR zu erwarten war, da die Heilung nur auf Adhäsion zurückzuführen ist, weist die geringe Dehnung der geheilten Probe **R-B2e-P3** auf eine erschwerte Ausbildung der ionischen Cluster hin. Die angestrebte physikalische Vernetzung über die ionischen Gruppen scheint in diesem Fall gehemmt. Die Ursache dafür könnte in den hohen (bis 250 °C nicht detektierbar) Glasübergangstemperaturen liegen. Ein Aufbrechen und Neuordnen der ionischen Cluster ist vermutlich für die Heilung durchtrennter Probekörper Voraussetzung. Bei ungenügender Mobilität der ionischen Gruppen ist die Ausbildung neuer ionischer Cluster und damit die Selbstheilung erschwert. Die Mischung **R-A3h-P3**, welche die höchste Dehnung der unbehandelten Probekörper aufweist, besitzt eine

Heilungsrate von 58 %. Trotz der geringeren Heilungsrate liegt sie mit einer Dehnung von über 1000 % ungefähr im gleichen Bereich wie die Proben **R-A2c-P3** und **R-A3h-2-P3**.

Die Zugspannung liefert aussagekräftigere Ergebnisse für die Charakterisierung der Selbstheilung als die Dehnung, da sowohl der Einfluss der kovalenten als auch der physikalischen Vernetzung auf die Zugspannung deutlich größer ist. Das Material ist im Vergleich zu dem schwefelvernetzten BIIR sehr weich und weist deshalb eine hohe Elastizität auf. Die Unterschiede in der maximalen Dehnung der untersuchten Mischungen sind sehr gering, wohingegen die maximale Zugspannung der Proben deutlich variiert. In Abbildung 65 sind für die verschiedenen Mischungen die maximalen Zugspannungen bei Bruch unbehandelter und geheimer Proben dargestellt. Zusätzlich ist die Heilungsrate mit dargestellt. Zunächst fällt auf, dass der BIIR eine Heilungsrate von über 100 % aufweist. Dies ist mit dem speziellen Verlauf der Zug-Dehnungskurve von BIIR zu erklären. Wie oben bereits beschrieben, erfolgt zunächst eine elastische Verformung des BIIR mit steigender Zugspannung. Dem schließt sich eine plastische Verformung unter Abnahme der Zugspannung an (siehe Abbildung 61). Das bedeutet, dass der Bruch der geheilten Probe, welcher bei niedrigeren Dehnungswerten erfolgte, bei einer höheren Zugspannung als der bei der unbehandelten Probe auftritt. Bei weiterer Dehnung würde die Zugspannung abnehmen, jedoch erfolgt zuvor ein Versagen des Materials an der Schnittfläche. Aufgrund dieses speziellen Verlaufes der Zug-Dehnungskurve ist die Heilungsrate bezogen auf die Zugspannung nicht aussagekräftig. Die weiteren untersuchten Mischungen hingegen weisen einen stetigen Anstieg der Zugspannung auf, weshalb die Problematik wie beim BIIR nicht auftritt.

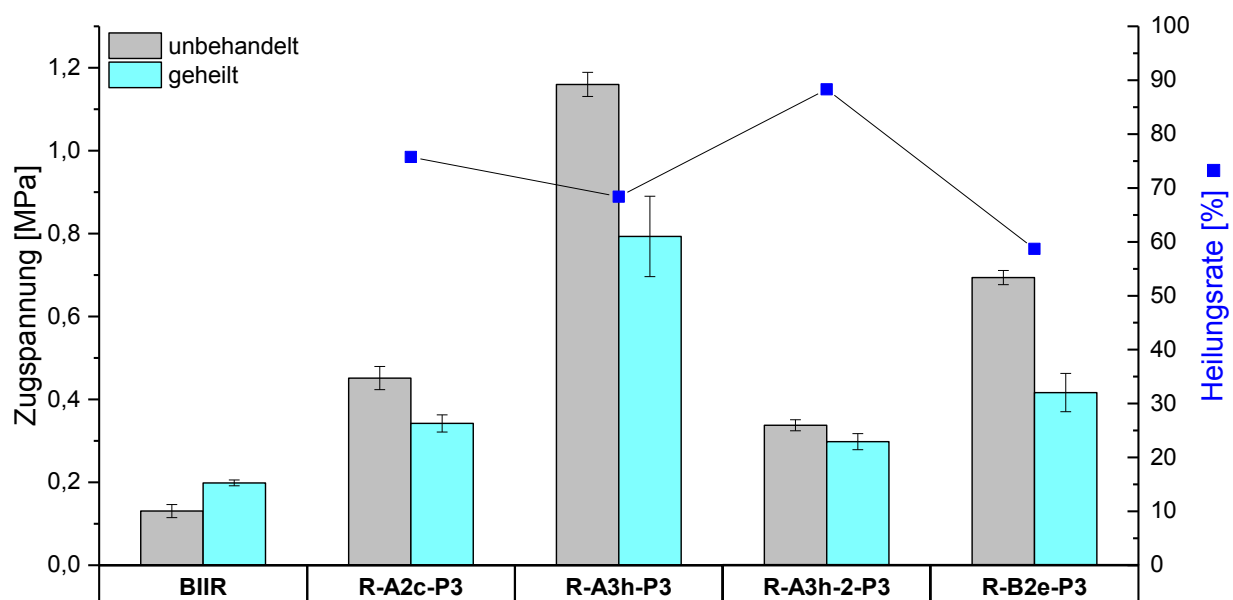


Abbildung 65: Gegenüberstellung der maximalen Zugspannung bei Bruch für verschiedene Mischungen aus den Zuguntersuchungen für unbehandelte und geheilte Proben. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Zugspannung angegeben.

Die höchste Heilungsrate mit 88 % besitzt die Mischung **R-A3h-2-P3**. Allerdings liegt die maximale Zugspannung dieser Mischung unterhalb aller anderen Mischungen. Die schwächeren Wechselwirkungen des Dodecylbenzensulfonat-Gegenions sind vermutlich die Ursache für die geringere mechanische Stabilität im Vergleich zur Mischung mit dem Polymer mit Bromid-Gegenion (**R-A3h-P3**). Selbst die Mischung **R-A2c-P3** mit dem Polymer ohne ionische Gruppen weist eine höhere Zugspannung auf. Die

Ursache hierfür kann an der vorangehend bereits diskutierten Wechselwirkung der bei der Vernetzungsreaktion entstandenen ionischen Strukturen liegen. Die höchste Zugspannung bei Bruch weist die Mischung **R-A3h-P3** mit einer Heilungsrate von 68 % auf. Die maximale Zugspannung der geheilten Probe liegt dabei höher als bei allen anderen Mischungen der unbehandelten Probe. Die Mischung **R-B2e-P3** weist zwar ebenfalls gute mechanische Kennwerte mit einer Heilungsrate von 59 % auf. Im Vergleich mit der anderen PIF **A3h** liegt diese jedoch niedriger. Eine mögliche Ursache dafür ist das längere und unbeweglichere Grundpolymer. Die sich daraus ergebende geringere Mobilität, aufgrund der deutlich höheren Glasübergangstemperaturen, erschwert vermutlich die Migration der ionischen Gruppen an die Schnittfläche. Dadurch bilden sich weniger physikalische Vernetzungspunkte. Wie bereits bei der Betrachtung der Heilungsrate bezüglich der Dehnung beschrieben, ist für die Selbstheilung eine gewisse Mobilität der ionischen Gruppen bzw. Cluster notwendig. Nur wenn sich an der Schnittfläche neue Cluster bilden, kann eine physikalische Vernetzung der Schnittflächen erfolgen und somit Selbstheilung bewirken. Eine behinderte Mobilität hat direkten Einfluss auf die Ausbildung der Cluster und damit der Selbstheilungsfähigkeit des Materials.

#### 3.3.1.4 Zusammenfassung

Bei den nach Konzept 1 aus BIIR und PIF hergestellten Blends konnte eine kovalente Vernetzung der PIF mit den funktionellen Gruppen des BIIR erreicht und nachgewiesen werden. Die Untersuchungen mittels DSC zeigten eine Glasübergangstemperatur bei den Blends, die vermutlich einem Grenzflächenübergang zugeschrieben werden kann. Die Modifizierung des BIIR mit den PIF führte zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität des BIIR. Diese ist jedoch deutlich niedriger als die eines schwefelvernetzten BIIR. Aus den DMA-Untersuchungen konnte ein viskoelastisches Verhalten der Blends vergleichbar mit dem des unvernetzten BIIRs festgestellt werden. Es zeigte sich in den Untersuchungen zur Quellung, dass die Blends kovalent vernetzt sind, jedoch eine deutlich geringere Vernetzungsdichte gegenüber dem schwefelvernetzten BIIR besitzen. Die Zugversuche bestätigen die vorangegangenen Ergebnisse. Die Mischungen mit den PIF zeigen deutlich höhere maximale Zugspannungen im Vergleich zum BIIR, jedoch deutlich geringere gegenüber dem schwefelvernetzten BIIR ( $\sigma_{\max} = 7,02 \text{ MPa}$ ). Die Mischung **R-A3h-P3** stellte dabei mit einer maximalen Zugspannung von 1,16 MPa das mechanisch stabilste Blendmaterial dar. Im Vergleich zu der Mischung **R-A2c-P3**, in der das Polymer ohne ionische Gruppen verwendet wurde, lässt sich ein deutlicher Einfluss der ionischen Gruppen auf die mechanische Stabilität ableiten. Die Ursache kann nur auf die zusätzliche physikalische Vernetzung über ionische Cluster zurückzuführen sein. Die auftretende Kaltverfestigung der Probe (*strain hardening*) untermauert diese Vermutung.

In den Untersuchungen zur Selbstheilung mittels Zugversuche zeigen alle hergestellten Blends eine Selbstheilung. Die höchsten Heilungsraten gegenüber der Zugspannung weist die Probe **R-A3h-2-P3** auf. Jedoch liegt deren maximale Zugsspannung unterhalb der aller anderen Proben. Die beste Selbstheilung bezüglich der höchsten erreichten Zugspannungswerte liefert die Mischung **R-A3h-P3** (Heilungsrate von 68 %). Die Mischungen mit dem PIF der A-Serie zeigen die besseren mechanischen Kennwerte und die bessere Selbstheilung gegenüber denen mit der B-Serie. Die Ursache liegt vermutlich in der zugrunde

liegenden Polymerstruktur der B-Serie. Das Ausgangspolymer weist eine deutlich höhere Molmasse auf und die DSC-Untersuchungen zeigten keinen Glasübergangsbereich, woraus vermutet werden kann, dass die Beweglichkeit und damit die Clusterbildung (vor allem bei den Selbstheilungsexperimenten) gehindert ist.

Durch die kovalente Vernetzung mit den PIF konnte zwar die mechanische Stabilität des BIIR gesteigert werden, jedoch ist diese nicht vergleichbar mit einem schwefelvernetzten BIIR und stellt dadurch keine mögliche Alternative zu bisherigen industriell verwendeten Konzepten. Da die Vernetzung über die langen Ketten der PIF erfolgt ist sie sehr weitmaschig, während bei der Vernetzung über Schwefelbrücken die Hauptketten des BIIR direkt miteinander verknüpft werden und somit eine engmaschigere Vernetzung erreicht wird. Das ist auch anhand der Vernetzungsdichten (siehe Tabelle 13) zu erkennen. Es konnte zwar eine gute Selbstheilung erreicht werden, die jedoch aufgrund der zu schlechten mechanischen Stabilität keine ausreichende Verbesserung darstellt. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass der Einfluss der physikalischen Vernetzung deutlich größer ist als der der kovalenten Vernetzung (siehe Zug-Dehnungstest der Proben **R-A2c-P3** und **R-A3h-P3**). Durch die eingeschränkte Beweglichkeit der PIF in der Matrix wird eine mögliche stärkere physikalische Vernetzung des BIIR verhindert.

### 3.3.2 Konzept 2: Selbstheilung durch Pfropfung von polyionischen Flüssigkeiten an Brombutylkautschuk

In Konzept 2 erfolgt eine Modifizierung des BIIR durch einseitige Pfropfung mit der PIF der C-Serie. Dadurch soll eine kovalente Vernetzung des BIIR vermieden und die Beweglichkeit der PIF-Ketten im Vergleich zu Konzept 1 erhöht werden. Die einseitige Pfropfung wird dabei über eine Reaktion der bromierten Isopreneinheiten des BIIR mit den Imidazolgruppen der Alkylhalogenimidazole erreicht (siehe Schema 30). Eine schematische Darstellung des Konzeptes ist in Abbildung 66 aufgezeigt. Die in Blau dargestellten PIF der C-Serie sind einseitig an den BIIR (Rot) gepfropft, während die langen Ketten der PIF frei beweglich sind. Dadurch soll eine Ausbildung von ionischen Clustern begünstigt werden. Diese physikalischen Vernetzungspunkte sollen dem BIIR mechanische Stabilität verleihen und durch ihre Reversibilität selbstheilende Eigenschaften hervorrufen.

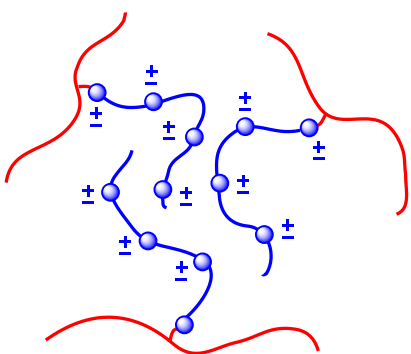
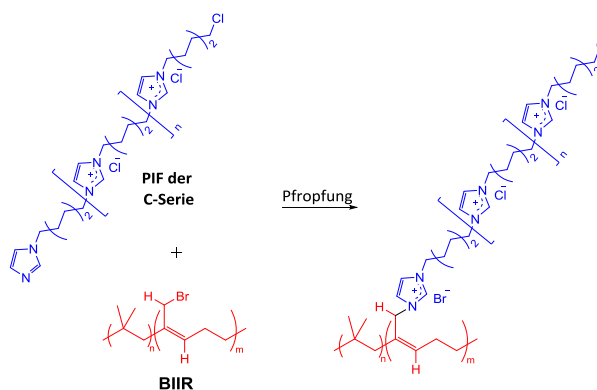


Abbildung 66: Schematische Darstellung von Konzept 2. PIF (Blau) BIIR (Rot)



Schema 30: Pfropfreaktion der PIF der C-Serie mit dem BIIR

Wie in Abschnitt 3.2.3.2 bereits ausgeführt eignen sich die PIF aufgrund ihres stark polaren Charakters und der daraus resultierenden begrenzten Löslichkeit (nur in Wasser löslich) nicht für die Einmischung in den stark unpolaren BIIR. Aus diesem Grund wurden die PIF der C-Serie nicht direkt eingemischt, sondern durch Pfropfung mit den entsprechenden Halogenalkylimidazolen in situ erzeugt (siehe Schema 31). Dazu wurden die Halogenalkylimidazole mit BIIR vorgemischt und anschließend über Formpressen zur Reaktion gebracht. Da die Polymeraufbaureaktion gerichtet ist (siehe Abschnitt 3.2.3.2), kann die PIF nur mit einer Seite mit dem BIIR kovalent verknüpft werden. Eine kovalente Vernetzung wird so vermieden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die Mischungen mittels  $^1\text{H}$ -NMR in Lösung zu untersuchen.

In den nächsten Abschnitten wird nun auf die chemische und mechanische Charakterisierung der hergestellten Mischungen näher eingegangen.

### 3.3.2.1 Herstellung und Charakterisierung der Mischungen nach Konzept 2

Für die Charakterisierung wurden verschiedene Mischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. In Tabelle 14 ist eine Probenübersicht der verschiedenen Mischungen mit Angabe der Zusammensetzung aufgezeigt. Die Mischungen wurden in einem Laborkneteter bei 40 °C hergestellt und über eine Walze homogenisiert. Für die Mischungen wurden die Verbindungen **C1b** und **C1c** verwendet. Dabei erfolgte eine äquimolare Einmischung der Verbindung **C1b** bezüglich der bromierten Isopreneinheiten des BIIR (**R-C1b-1**), sowie die Einmischung des anderthalbfachen Überschusses der Verbindungen **C1b** und **C1c** (**R-C1b-2**, **R-C1b-3** und **R-C1c**). Für die Mischung **R-C1b-3** wurde zusätzlich 1-Butylimidazol äquimolar zu den bromierten Isopreneinheiten des BIIR als interner Stopper für die Polymerisation von **C1b** eingemischt.

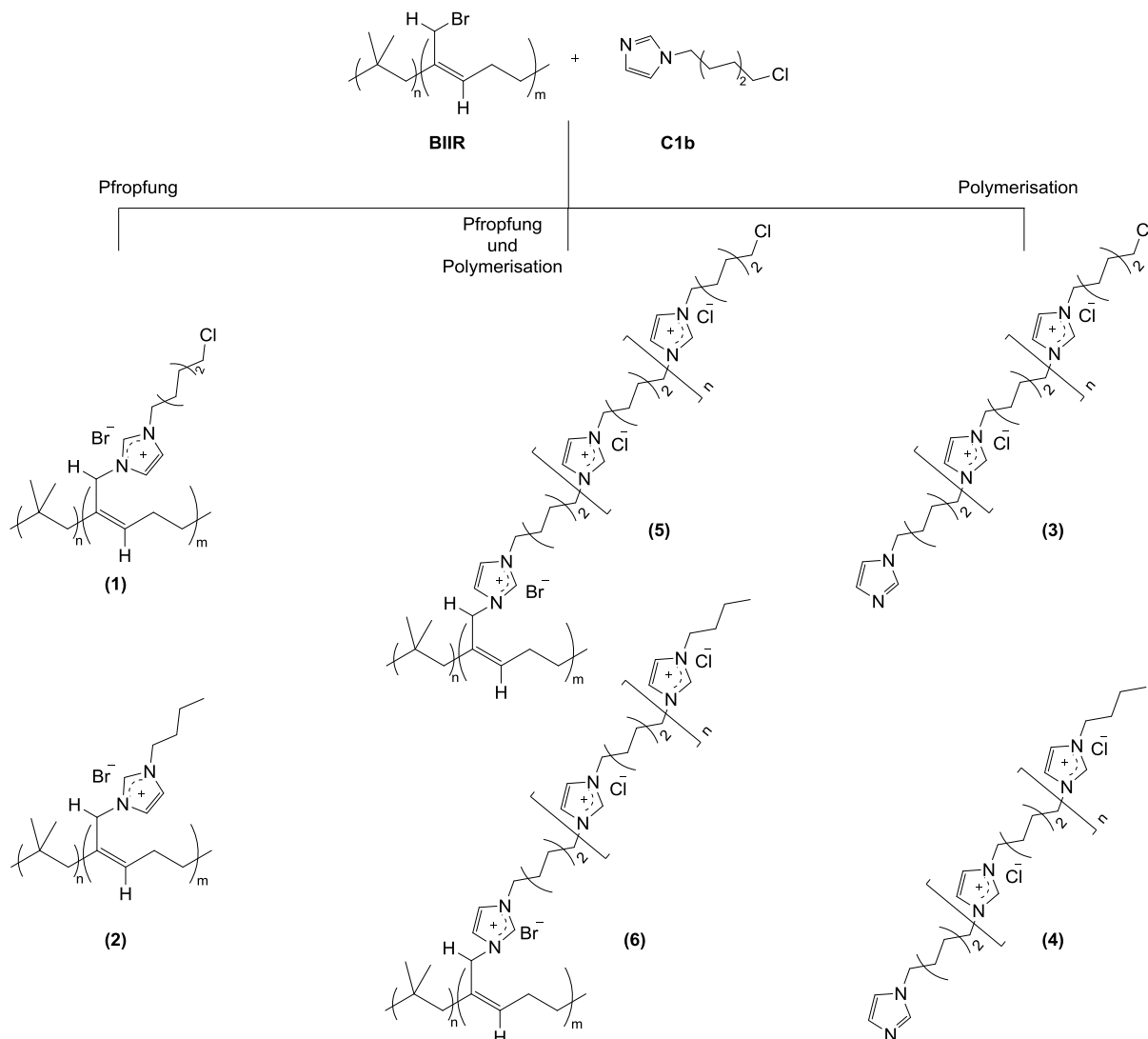
Tabelle 14: Probenübersicht der untersuchten Mischungen nach Konzept 2.

Probenname	Zusammensetzung der Mischung			
	Alkylimidazol [mmol/50 g BIIR]	molares Verhältnis zu Br-Gehalt im BIIR	Pfropfungsgrad [%]	Durchschnittliche Pfropflänge
<b>R-C1b-1</b>	7,6 <sup>1)</sup>	1:1	17,9	2,2
<b>R-C1b-2</b>	11,4 <sup>1)</sup>	1,5:1	20,7	3,7
<b>R-C1b-3</b>	11,4 <sup>1)</sup>	1,5:1	44,9	2,8
	7,6 <sup>3)</sup>	1:1		
<b>R-C1c</b>	11,4 <sup>2)</sup>	1:1	-	-

<sup>1)</sup>1-Chlorhexylimidazol (**C1b**)    <sup>2)</sup>1-Bromhexylimidazol (**C1c**)    <sup>3)</sup>1-Butylimidazol

Aus NMR-Untersuchungen geht hervor, dass bei den Mischungen im Laborkneteter keine Pfropfungsreaktionen stattfinden. Durch das anschließende Formpressen konnte eine Pfropfungsreaktion nachgewiesen werden. Das Pressen erfolgte bei 100 °C für 60 min zu 2 mm dicken Platten. Neben der Pfropfung kann als Nebenreaktion auch eine Polymerisation ohne Pfropfung stattfinden. Für die Mischung **R-C1b-3** können außerdem durch die zusätzliche Einmischung von 1-Butylimidazol noch weitere Reaktionen stattfinden, die zur Begrenzung der Ketten führen. In Schema 31 sind alle möglichen Strukturelemente für die Mischungen dargestellt. Unterteilt werden kann in Pfropfungsreaktionen, Polymerisationen und Kombinationen aus beiden. Zusätzlich können noch unreaktiertes **C1b**, 1-Butylimidazol und unreaktierte Br-Gruppen des BIIR in der gepressten Probe vorliegen.

Die Identifizierung der verschiedenen Spezies erfolgte mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in deuteriertem Chloroform. Für die Zuordnung der Signale dienten diverse Publikationen ([118]; [115]; [101]; [100]) in Fachzeitschriften, sowie Vergleichsspektren von Ausgangsverbindungen. In Abbildung 67 sind die NMR-Spektren der Mischungen **R-C1b-3-P1**, **R-C1b-3-P1-g** (gefällt), **CIIR-BI** (Chlorbutylkautschuk teilweise mit 1-Butylimidazol gepfropft), sowie von einem vollständig mit 1-Butylimidazol umgesetzten BIIR (**R-BI-2-P1**, siehe Abschnitt 3.3.3.1) und die Zuordnung der Signale im Bereich von 3,25 ppm bis 5,9 ppm dargestellt.



**Schema 31:** Entstehende Reaktionsprodukte während des Formpressens der Mischungen R-C1b-1 ((1), (3), (5)), R-C1b-2 ((1), (3), (5)) und R-C1b-3 ((1),(2), (3),(4), (5),(6)),

Die Auswertung der Spektren oberhalb von 7 ppm ist aufgrund von überlagerten Signalen nicht möglich. Im Spektrum der Mischung sind neben unumgesetzten BIIR-Spezies (H3, H4, H5, H6, H7) auch Signale von unumgesetzten Imidazolspezies (H13) zu finden. Zu erkennen ist ebenfalls eine nahezu vollständige Umwandlung des *Exo*-Brombutyl Isomers (H3, H2, H4) in die *E,Z-Endo*-Brombutyl Isomere (H5, H6, H7). Anhand des Vergleichsspektrums **R-BI-2-P1** war es möglich alle Signale den gepfropften Produkten (H8, H9, H10, H11, H12) eindeutig zuzuordnen. Bis auf das Signal H7 konnten alle Signale den Produkten oder Ausgangsstoffen zugeschrieben werden. Erst mit der Untersuchung des Chlorbutylkautschuks (CIIR) konnte der Ursprung dieses Signals identifiziert werden. Die Isomere des CIIR weisen eine andere Verschiebung auf, wodurch H7 als *E*-ClMe Isomer ausgemacht werden konnte. Auch das Signal H15 (Br-Endgruppe des Alkylimidazols) war wegen der Verwendung von **C1b** (Cl-Endgruppe) für diese Mischung nicht erwartet worden. Diese Erkenntnisse ließen auf einen stattfindenden Halogensaustausch schlussfolgern, ähnlich wie er bei der Finkelstein-Reaktion zu beobachten ist. Die Finkelstein-Reaktion verläuft nach einer S<sub>N</sub>2-Reaktion ab, in der ein primäres Alkylhalogenid mit einem Alkalimetallhalogenid unter Austausch des Halogens umgesetzt wird. In dem hier dargestellten Fall übt das bei der Reaktion entstehende Imidazoliumchlorid/bromid die Rolle des Alkalimetallhalogenids aus und die ungepfropften

Spezies **C1b** und BIIR die des primären Alkyhalogenids. Die Intensität und Peakfläche des Signals H7 gegenüber denen der Signale H5 und H6 belegen, dass ein Großteil der ungepripften halogenierten Isopreneinheiten mit Chlor substituiert vorliegen.

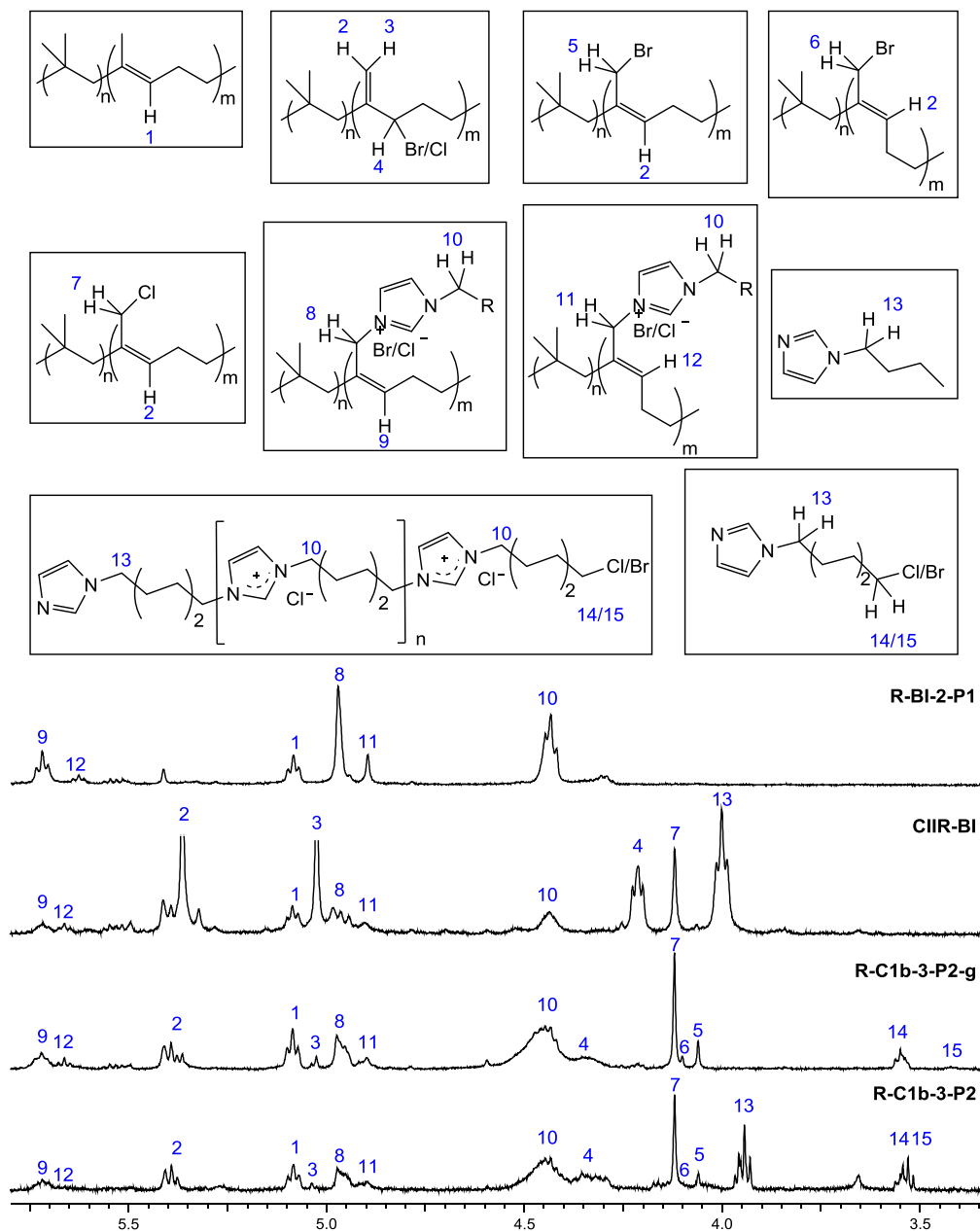


Abbildung 67: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit Zuordnung der relevanten Signale der Mischung R-C1b-3-P1.

In Schema 32 ist diese Austauschreaktion exemplarisch dargestellt. Voraussetzung hierfür ist, dass ein Halogen als Ion vorliegt und ein weiteres kovalent gebunden ist. Zunächst erfolgt eine Reaktion zwischen den bromierten Isopreneinheiten des BIIR mit der Verbindung **C1b**. Die daraus resultierende ionische Gruppe mit Bromid als Gegenion kann nun mit dem Chlor, welches kovalent an der Verbindung **C1b** oder am Ende einer **C1b**-Kette gebunden ist, ausgetauscht werden. Daraus resultieren endständige Bromgruppen sowie imidazoliumassoziierte Chloridionen, welche mit dem Brom am BIIR austauschen können. Als Resultat entsteht dabei teilweise chlorierter Isopren-Isobutylen-Kautschuk (CIIR). Da Brom die bessere Abgangsgruppe darstellt, hat dieser Halogenaustausch einen starken Einfluss auf die



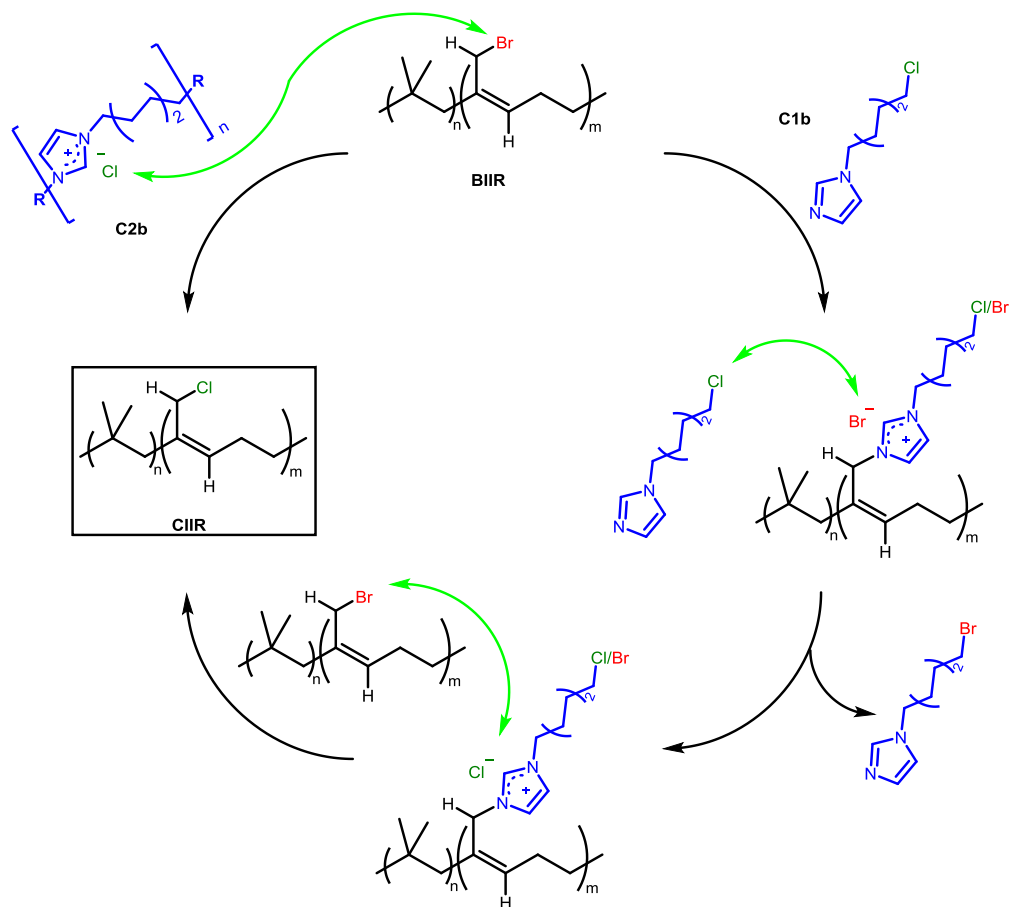
Reaktivität der verschiedenen Spezies. Die Polymerisation von **C1b** mit endständigen Bromgruppen erfolgt deutlich schneller, während eine Pfropfung von **C1b** an chlorierten Isopreneinheiten des BIIR verlangsamt abläuft.

Durch die Vielzahl an Reaktionsprodukten und das Vorhandensein von unumgesetzten Ausgangsverbindungen ergeben sich viele Überlagerungen der einzelnen Signale. Eine Berechnung des Umsatzgrades bezüglich der Pfropfung an den BIIR ist aus dem Spektrum der Mischung **R-C1b-3-P1** nicht möglich. Um den Pfropfungsgrad zu berechnen war es notwendig, die ungebundenen Spezies aus der Mischung zu entfernen (siehe **R-C1b-3-P1-g** aus Abbildung 67). Dazu wird die Mischung vollständig gelöst und umgefällt. Die vom BIIR ungebundenen Bestandteile werden dabei herausgelöst und abgetrennt (H13). Durch diesen Umfällungsschritt ist es nun möglich den Pfropfungsgrad zu berechnen. Dafür werden zunächst die Anteile der gepfropften (H11, H8) und bromierten/chlorierten Isopreneinheiten (H1, H3, H5, H6, H7) über die Peakflächen der relevanten Signale ermittelt. Aus diesen Werten konnte anschließend der Pfropfungsgrad berechnet werden.

In Tabelle 14 ist der NMR-spektroskopisch bestimmte Anteil der Isopreneinheiten und der Bromgehalt des unumgesetzte BIIR sowie der Pfropfungsgrad und die durchschnittliche Pfropflänge für die Mischungen **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** angegeben. Die Pfropflänge beschreibt dabei die durchschnittliche Anzahl an Wiederholeinheiten der gepfropften Spezies **C1b**. Für die Mischung **R-C1c-P1** ist die Angabe des Pfropfgrades und der Pfropflänge nicht möglich, da diese nicht löslich war. Zu beachten ist, dass bei der Auswertung der Peakflächen Schwankungen im Rahmen der Messungenauigkeit auftreten können. Dies ist der geringen Intensität der relevanten Signale zuzuschreiben. Trotzdem kann mit der Berechnung eine Abschätzung des Pfropfungsgrades und der durchschnittlichen Pfropflänge gemacht werden. Aus dem Pfropfungsgrad geht hervor, dass mit steigendem Gehalt an reaktiven Spezies die Umsetzung der bromierten Isopreneinheiten des BIIR zunimmt. Der geringste Pfropfungsgrad wurde für die Mischung **R-C1b-1-P1** mit ca. 18 % ermittelt. In dieser Mischung wurde **C1b** äquimolar bezogen auf den Br-Anteil im BIIR zugemischt. Mit steigendem Anteil an **C1b** (**R-C1b-2-P1**) steigt der Pfropfungsgrad etwas auf ca. 21 % an. Der höchste Pfropfungsgrad mit ca. 45 % wurde bei gemeinsamer Zumischung von **C1b** und 1-Butylimidazol ausgemacht.

Wie bereits erwähnt sind ausschließlich die *E,Z-Endo*-Brombutyl Isomere für eine Reaktion mit Imidazol zugänglich. Diese Isomere bilden sich aus dem nach der Synthese dominanten *Exo*-Brombutyl Isomer unter Energiezufuhr. Zu Beginn des Pressens sind diese Isomere kaum vorhanden. Durch die Temperaturerhöhung wird die Polymerisation von **C1b** aber bereits gestartet. Da kaum reaktive BIIR-Gruppen vorliegen, entstehen vermutlich zunächst kurze ungepfropfte Ketten aus **C1b**. Durch den stark polaren Charakter der PIF ist die Affinität zu dem unpolaren BIIR gering. Dadurch ist die Pfropfung von oligomerisierter Spezies nach **C1b** vermutlich erschwert. Dies führt dazu, dass der Pfropfungsgrad sehr gering bleibt. Eine vermehrte Zugabe von **C1b** zum BIIR beeinflusst die Pfropfung nur geringfügig, da das Problem der Isomerisierung des BIIR weiterhin besteht. Anders verhält es sich bei Zugabe von 1-Butylimidazol. Dieses dient auf der einen Seite zur Begrenzung der Polymerisation von **C1b** und zum anderen kann es selber an BIIR gepfropft werden. Da 1-Butylimidazol nicht polymerisiert, liegt eine

größere Anzahl an niedermolekularen Verbindungen vor, die nach der Isomerisierung des BIIR reagieren können.



Schema 32: Halogenaustauschreaktion in den Mischungen R-C1b-1-P1, R-C1b-2-P1 und R-C1b-3-P1. Ein Ionisch gebundenes Halogen kann mit einem kovalent gebundenen Halogen austauschen.

Die durchschnittliche Pfropflänge konnte nur für die Proben **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** berechnet werden. In der Mischung **R-C1b-1-P1** ist an jedem gepfropften **C1b**-Molekül durchschnittlich ein weiteres gebunden. Für die Mischung **R-C1b-2-P1** sind es dagegen 2-3 Moleküle und für die Mischung **R-C1b-3-P1** 1-2 Moleküle. Die Unterschiede sind gering und vermutlich auf den höheren Gehalt an **C1b** in der zweiten Mischung zurück zu führen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass nur ein geringer Anteil an **C1b** mit dem BIIR reagiert und dass die gepfropften Spezies im Durchschnitt kaum polymerisieren. Der größte Anteil liegt vermutlich ungepfropft als PIF im BIIR vor. Weiterhin ist zu beachten, dass durch die Halogenaustauschreaktion ein großer Anteil der bromierten Isopreneinheiten des BIIR mit Chlor substituiert wurde. Die Reaktivität von Chloralkylgruppen gegenüber Bromalkylgruppen ist deutlich herabgesetzt.

Die Mischung **R-C1c** war nach dem Formpressen nicht mehr löslich. Dies liegt vermutlich daran, dass durch die sehr reaktive Bromgruppe der Verbindung **C1c** eine sofortige Polymerisation startet. Bevor eine Pfropfung stattfinden kann, muss eine Isomerisierung des BIIR erfolgen. Dadurch sind vermutlich nur sehr wenige Pfropfstellen vorhanden und viele lange PIF. Diese können nun große ionische Agglomerate ausbilden, die dann durch Toluol oder Chloroform nicht mehr aufgelöst werden können. Eine Weißfärbung des Blends stützt diese Vermutung, da die PIF der C-Serie weiße Feststoffe sind. Dass eine

kovalente Vernetzung stattfindet, kann ausgeschlossen werden. Die Synthese erfolgt gerichtet und kann nur zu einer einseitigen Pfropfung führen. Die gerichtete Polymerisation wurde mittels MALDI-Untersuchungen nachgewiesen. Weiterhin sind unter den angewendeten Pressbedingungen keine Austauschreaktionen zu erwarten. Die Löslichkeit der anderen Mischungen (**R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1**) lässt vermuten, dass die Reaktion zur Bildung der PIF basierend auf der chlorhaltigen Verbindung nicht sehr weit fortgeschritten ist. Ein Formpressen von **R-C1b-2** bei 150 °C für eine Stunde resultierte ebenfalls in ein unlösliches Blendmaterial. Durch die erhöhte Temperatur sind eine Polymerisation zu höheren Molmassen und höhere Pfropfgrade wahrscheinlich, was wiederum zu einem Löslichkeitsproblem, vergleichbar mit dem der Mischung **R-C1c-P3**, führt.

### Einfluss der Lagerung auf die chemische Zusammensetzung

Die untersuchten Mischungen weisen unterschiedliche Anteile an unreaktierten Spezies auf, weshalb Untersuchungen zur Lagerungsstabilität von Interesse sind. Dafür wurden die Proben **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P2** und **R-C1b-3-P1** für zwei Monate bei Raumtemperatur gelagert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In Tabelle 15 ist der Pfropfungsgrad und die durchschnittliche Pfropflänge, vor und nach der Lagerung, für die drei untersuchten Mischungen angegeben. Auffällig ist, dass in allen drei Proben der Pfropfungsgrad nach der Lagerung zunimmt. Der geringste Anstieg ist für die Mischung **R-C1b-1-P1** zu erkennen, bei der ein Anstieg von knapp 3 % berechnet wurde. Diese Mischung hat den geringsten Anteil an **C1b**, wovon vermutlich ein Großteil polymerisiert ist. Durch die Polymerisation werden die Spezies aufgrund der höheren Molmasse und der ionischen Gruppen, welche ionische Cluster bilden können, die zu einer physikalischen Vernetzung führen kann, in der Beweglichkeit weiter eingeschränkt. Dadurch wird es schwieriger an die reaktiven Gruppen des BIIR zu gelangen und zu reagieren. Weiterhin wird durch die Polymerisation die Anzahl an freien Imidazolgruppen drastisch verringert, was zu einem Unterangebot an pfropfbaren Spezies führt. Die Mischung **R-C1b-2-P1** weist mit knapp 10 % einen deutlich größeren Anstieg in der Pfropfrate auf. Im Vergleich zur ersten Mischung ist ein deutlich höherer Gehalt an **C1b** eingemischt. Dieser führt dazu, dass trotz stattfindender Reaktion mehr freie Imidazolgruppen für die Reaktion mit dem BIIR zur Verfügung stehen. Der größte Anstieg des Pfropfungsgrades nach der Lagerung mit knapp 13 % wurde für die Mischung **R-C1b-3-P1** berechnet. Die Ursachen dafür liegen in dem deutlich höheren Gehalt an reaktiven Spezies (**C1b** und 1-Butylimidazol), wodurch mehr freie Imidazoleinheiten zur Pfropfung zur Verfügung stehen. Weiterhin ist denkbar, dass durch die Einführung eines Stoppers (1-Butylimidazol) die Molmasse der PIF gering gehalten wird, wodurch die Einschränkung in der Mobilität weniger drastisch ist als für die vorherigen Mischungen.

Die durchschnittliche Pfropflänge bleibt für die Mischung **R-C1b-1-P1** so gut wie unverändert. Das korreliert auch gut mit den geringen Veränderungen des Pfropfungsgrades. Die Anzahl an möglichen Reaktionspartnern zur Pfropfung und zur weiteren Polymerisation ist durch die vorher stattfindende Polymerisation deutlich begrenzt. Auch werden vermutlich die ungepfropften PIF nicht beweglich genug sein, um an die reaktiven Stellen des BIIR zu gelangen. Dadurch ist kein Anstieg der Pfropflänge zu

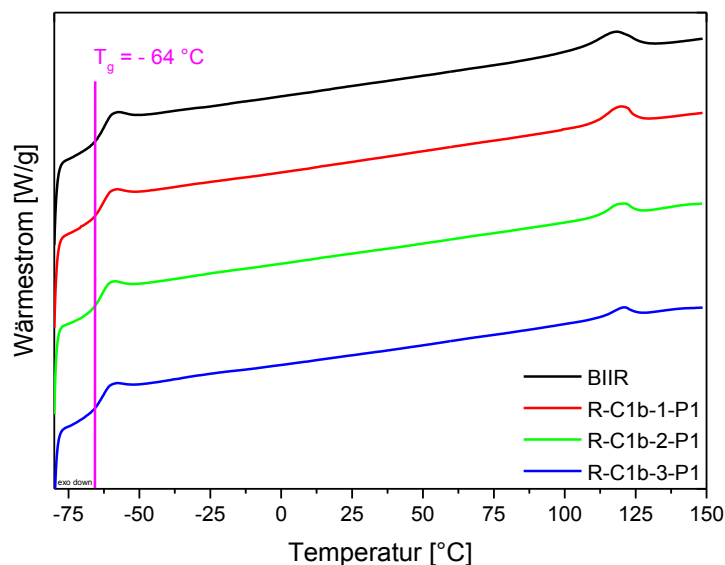
beobachten. Für die Mischungen **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** wurden sowohl ein Anstieg der Pfropflänge als auch des Pfropfgrades nach Lagerung berechnet. Die Zunahme der Pfropflänge kann durch das Vorhandensein von mehr **C1b** in den Mischungen erklärt werden. Dadurch können an den gepfropften Gruppen und den noch vorhandenen Br-Gruppen im BIIR weitere Reaktionen stattfinden. Weiterhin sind in der Mischung **R-C1b-3-P1** weitere Spezies (1-Butylimidazol) zur Reaktion vorhanden. Eine andere Möglichkeit ist das nachträgliche Pfropfen von bereits polymerisierten oder oligomerisierten Spezies. Welche der beiden möglichen Ursachen zutrifft, oder ob beide Ereignisse stattfinden, kann aus den Untersuchungen nicht geklärt werden.

**Tabelle 15: Pfropfungsgrad und durchschnittliche Pfropflänge vor und nach einer zweimonatigen Lagerung der Mischungen bei Raumtemperatur.**

Mischung	Pfropfungsgrad [%]		Durchschnittliche Pfropflänge	
	vorher	nachher	vorher	nachher
<b>R-C1b-1-P1</b>	17,9	20,7	2,2	2,2
<b>R-C1b-2-P1</b>	20,7	30,2	3,7	4,7
<b>R-C1b-3-P1</b>	44,9	57,7	2,8	4,6

### 3.3.2.2 Thermisches Verhalten

Die hergestellten Mischungen wurden mittels DSC auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 68 sind die DSC-Kurven des 1. Aufheizens für BIIR und die Mischungen **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** dargestellt. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die typische Glasübergangstemperatur des BIIR von  $-64\text{ °C}$  in allen Proben gefunden wurde. Weiterhin zeigte das 1. Aufheizen einen weiteren thermischen Übergang im Bereich von  $110$  bis  $125\text{ °C}$ , ebenfalls für alle Proben. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, ist der Ursprung dieses Übergangs nicht eindeutig geklärt. Demnach scheint die Reaktion von **C1b** mit BIIR keinen Einfluss auf den unbekannten Übergang zu haben. Es sind keine weiteren Übergänge zu beobachten, die womöglich auf einen Phasenübergang, vergleichbar mit den Mischungen aus Konzept 1, hinweisen.



**Abbildung 68: DSC-Kurve des ersten Aufheizens für verschiedene Mischungen.**

Weder beim Abkühlen, noch beim 2. Aufheizen zeigt sich der unbekannte Übergang oder andere thermische Übergänge für die untersuchten Proben. Lediglich die Glasübergangstemperatur des BIIR kann in allen Kurven detektiert werden. Eine Untersuchung der gelagerten Proben von **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** ergab keine Veränderung im thermischen Verhalten. Damit ergeben sich keine weiteren Erkenntnisse aus den DSC-Untersuchungen der Mischungen. Die Zusätze scheinen keinen Einfluss auf das thermische Verhalten des BIIR zu haben.

### 3.3.2.3 Mechanisches Verhalten

Zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens wurden DMA-Messungen und Zugversuche durchgeführt. Für die DMA-Untersuchungen wurden aus den gepressten Proben Standardprobekörper der Maße 35x10x2 mm gestanzt. Neben den Mischungen mit **C1b** und **C1c** wurden vergleichend auch der BIIR und ein konventionell schwefelvernetzter BIIR untersucht. In Abbildung 69 ist das Speicher- und Verlustmodul verschiedener BIIR Proben aufgezeigt. Das typische Verhalten im Bereich der Glasübergangstemperatur von BIIR ist durch die Zumischungen nicht beeinflusst. Im Speicher- und Verlustmodul sind Unterschiede der Mischungen zum BIIR im Plateaubereich ( $T > 60^\circ\text{C}$ ) zu erkennen. Während der BIIR über den gesamten Temperaturbereich das geringste Speichermodul aufweist, ist dieser für die Mischungen **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** vergleichbar mit dem des schwefelvernetzten BIIR. Jedoch sind keine kovalenten Vernetzungen dafür verantwortlich. Eine mögliche Erklärung wäre die physikalische Vernetzung über ionische Cluster. Die Mischung **R-C1c-P3** besitzt ein höheres Speichermodul als der BIIR, aber ein kleineres im Vergleich zum schwefelvernetzten BIIR und den anderen Mischungen. Das bedeutet, dass die physikalische Vernetzung auch in dieser Probe eine Rolle spielt, aber nicht so stark ausgeprägt ist wie in den anderen Mischungen. Der Grund dafür könnte das Gegenion sein. Im Unterschied zu den anderen Proben ist in dieser Mischung nur Brom als Gegenion möglich.

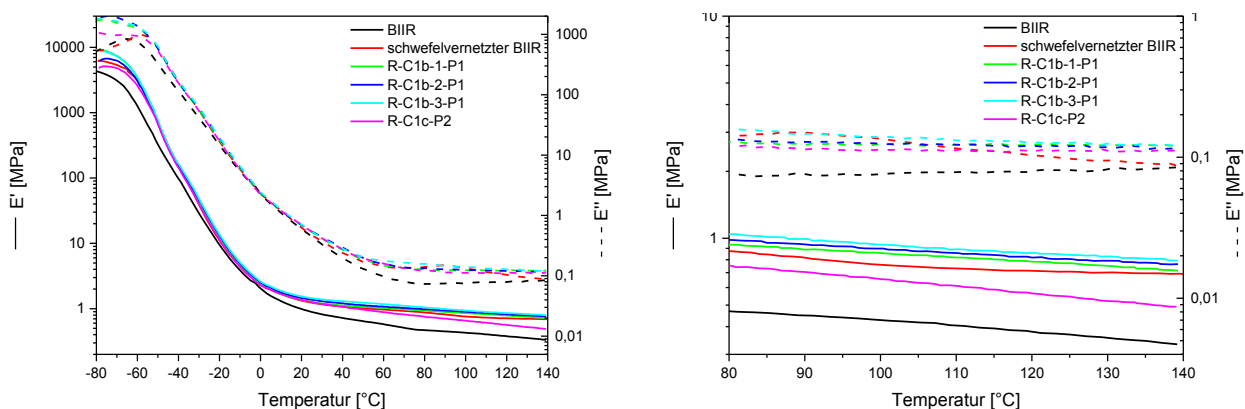


Abbildung 69: Speicher- und Verlustmodul über die Temperatur für BIIR, schwefelvernetzten BIIR und Mischungen von BIIR mit C1b bzw. C1c. links: über den gesamten Temperaturbereich; rechts: im Plateaubereich  $T > 80^\circ\text{C}$ .

Im Verlustmodul zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. Das geringste Verlustmodul besitzt der BIIR, während die anderen BIIR-Proben ein vergleichbares Verlustmodul aufweisen. Das bedeutet, dass der

BIIR zu fließen beginnt. Das geschieht aufgrund des nicht Vorhandenseins von kovalenten Vernetzungspunkten in dem reinen BIIR. Die physikalischen Vernetzungspunkte in den Mischungen verhindern vermutlich die Abnahme der mechanischen Stabilität.

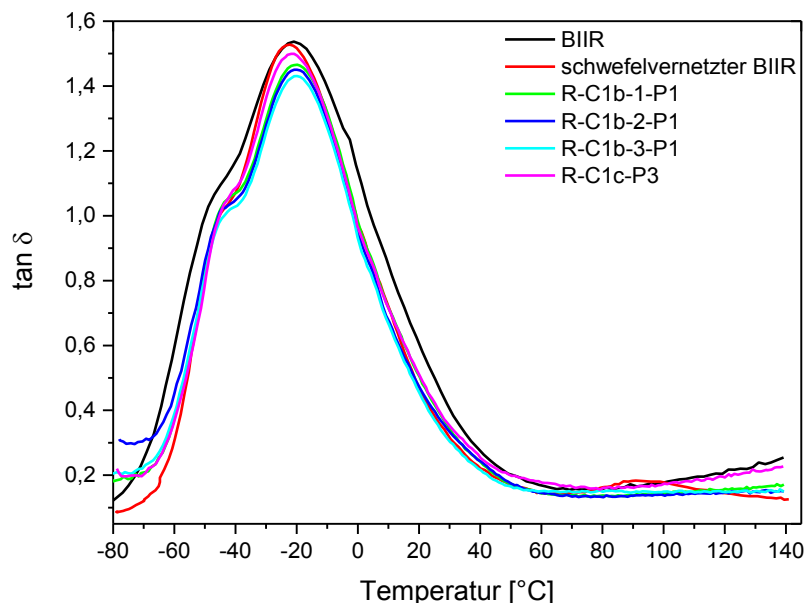


Abbildung 70: Verlustfaktor über die Temperatur für BIIR, schwefelvernetzten BIIR und Mischungen von BIIR mit C1b bzw. C1c.

In Abbildung 70 ist der Verlustfaktor über die Temperatur für die verschiedenen Mischungen, sowie für BIIR und schwefelvernetzten BIIR aufgetragen. Eindeutig zu erkennen ist der typische Glasübergangsbereich des BIIR mit der  $\beta$ -Relaxation der freien Kettenenden.[120] Bei hohen Temperaturen weist hauptsächlich der schwefelvernetzte BIIR keinen Anstieg des Verlustfaktors auf. Der BIIR zeigt hingegen ein viskoses Fließen, was sich im Anstieg des Verlustfaktors mit steigender Temperatur zeigt. Ein ähnliches Verhalten weist die Mischung **R-C1c-P3** auf. Das könnte zum einen am Aufbruch der physikalischen Vernetzungspunkte liegen, oder an dem geringen Pfropfungsgrad, wodurch weniger Vernetzungspunkte vorhanden sind. Die anderen Mischungen zeigen andererseits ein Verhalten vergleichbar mit dem schwefelvernetzten BIIR. Es ist zwar ein Anstieg des Verlustfaktors bei hohen Temperaturen zu erkennen, jedoch ist dieser nicht so stark ausgeprägt wie beim BIIR oder bei **R-C1c-P3**. Die Pfropfung des **C1b** konnte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, weshalb zu vermuten ist, dass eine physikalische Vernetzung der Mischungen über ionische Cluster erfolgt. Diese führt zu einem ähnlichen dynamisch-mechanischen Verhalten wie beim schwefelvernetzten BIIR. Der leichte Anstieg im Verlustfaktor könnte vom teilweisen thermischen Auflösen der Cluster herrühren.

Anders als bei der chemischen Zusammensetzung zeigt sich durch Lagerung der Proben **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** keine Veränderung im dynamisch-mechanischen Verhalten. Die Unterschiede im Pfropfungsgrad sind sehr gering und haben deswegen vermutlich keinen größeren Einfluss auf die DMA-Untersuchungen.

In Abbildung 71 ist der Verlauf der Zug-Dehnungskurven exemplarisch anhand jeweils eines Zugversuchs dargestellt. Die dargestellten Kurvenverläufe der Mischungen unterscheiden sich deutlich von dem des BIIR. In allen Proben wurde eine Kaltverfestigung unter Dehnung (engl.: *strain hardening*) beobachtet.

Generell ist die Erhöhung der mechanischen Eigenschaften der Mischungen gegenüber dem BIIR auf die wahrscheinlich stattfindende physikalische Vernetzung über ionische Clusterbildung zurückzuführen. Durch zunehmende Dehnung des Materials kommt es vermutlich zu einer Agglomeration von kleineren Clustern zu Größeren. Diese Verursachen wiederum eine Zunahme der mechanischen Stabilität (Anstieg der Zugspannung).

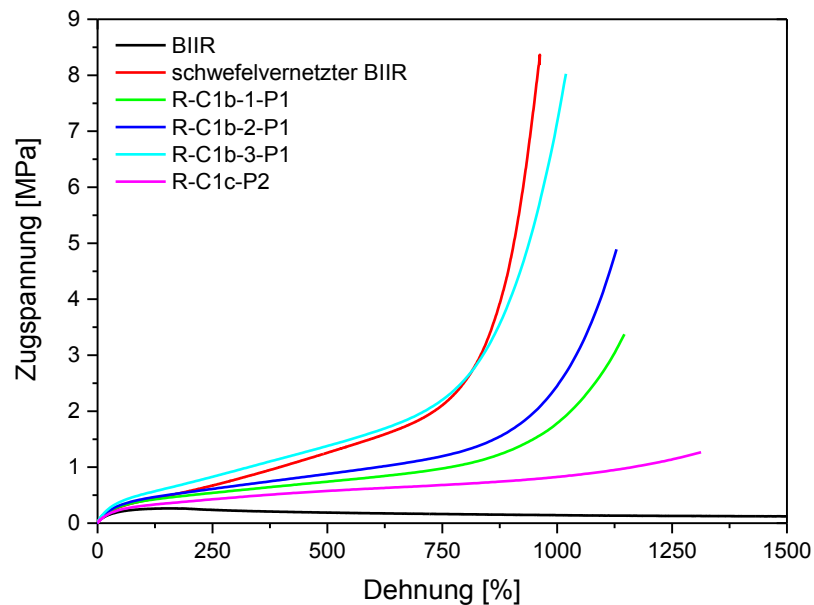


Abbildung 71: Verlauf der Zug-Dehnungskurven der untersuchten Mischungen aus Konzept 2 sowie für BIIR und schwefelvernetzten BIIR.

Denkbar wäre weiterhin ein Abgleiten einzelner ionischer Gruppen von einem Cluster zum nächsten, ähnlich wie ineinandergreifende Zahnräder. Dieses Prinzip ist schematisch in Abbildung 72 dargestellt. Dadurch würden sich stets neue Cluster bilden und sich somit neue Vernetzungspunkte ausbilden. Dies führt vermutlich ebenfalls zur Verfestigung des Materials bei Dehnung. Zur Auswertung und Gegenüberstellung der maximalen Zugspannung und Dehnung bei Bruch wurden die Mittelwerte aus zwei bis fünf Zugversuchen verwendet.

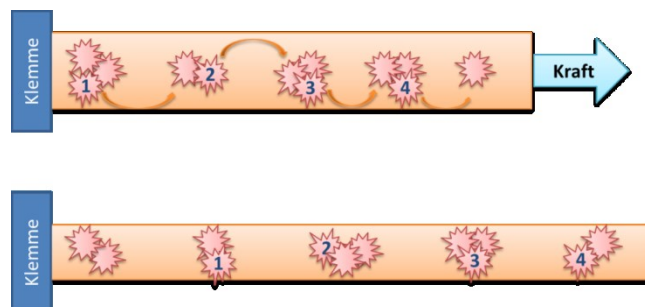


Abbildung 72: Schematische Darstellung des Abgleitens einzelner ionischer Gruppen von einem Cluster zum nächsten.

In Abbildung 73 sind die maximalen Zugspannungen und Dehnungen bei Bruch für die nach Konzept 2 hergestellten Proben dargestellt. Vergleichend sind die Werte des BIIR und des schwefelvernetzten BIIR mit aufgetragen. Alle untersuchten Mischungen weisen eine deutlich größere Zugspannung gegenüber dem BIIR auf. Aufgrund der Tatsache, dass keine kovalente Vernetzung vorliegt (Mischungen sind vollständig löslich), liegt die Vermutung einer physikalischen Vernetzung über ionische Cluster nahe. Bei

der Betrachtung der maximalen Zugspannung fällt auf, dass die geringsten Werte für die Mischung **R-C1c-P2** ermittelt wurden. Wie schon in den vorherigen Abschnitten beschrieben, liegt die Ursache dafür vermutlich in der schlechteren Pfropfrate bei Verwendung der Verbindung **C1c**. Durch die gute Abgangsgruppe Brom erfolgt, wie schon in Abschnitt 3.2.3.2 nachgewiesen, eine schnellere Polymerisation dieser Verbindung, was zur Behinderung der nachfolgenden Pfropfung führt.

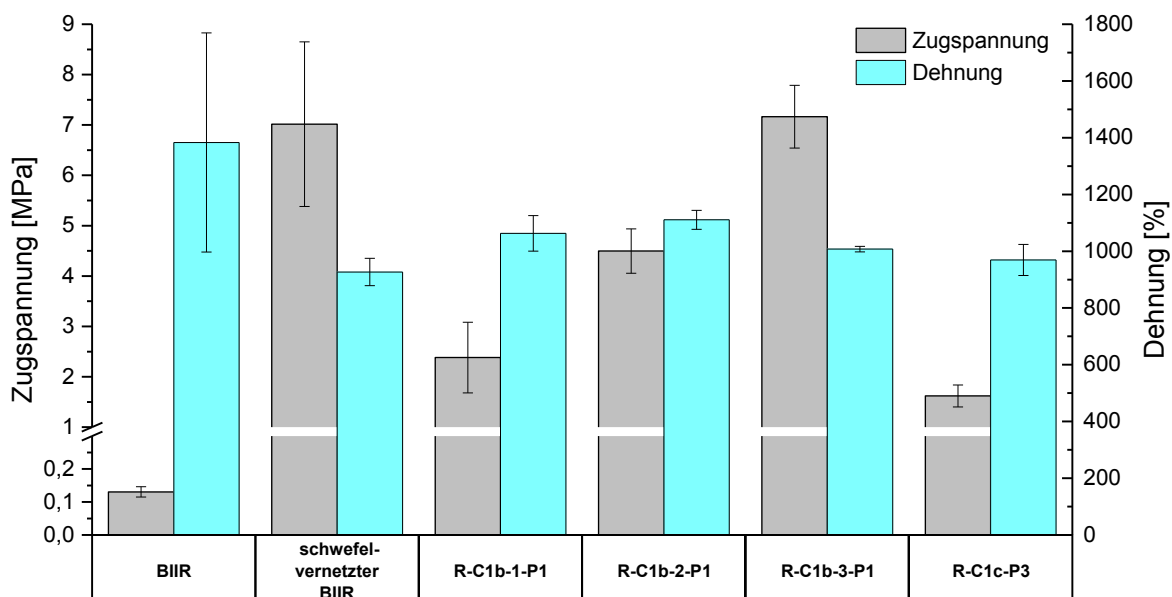


Abbildung 73: Maximale Zugspannung und Dehnung der untersuchten Proben aus dem Mittelwert von drei bis fünf Zugversuchen.

Für die Mischungen mit **C1b** konnten deutlich bessere mechanische Kennwerte ermittelt werden. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmenden **C1b**-Gehalt (**R-C1b-1-P1** zu **R-C1b-2-P1**) auch die maximale Zugspannung ansteigt. Eine zusätzliche Einmischung von 1-Butylimidazol verursacht ebenfalls eine Erhöhung der Zugspannung. Die ermittelten Pfropfungsgrade können als eine Ursache der Unterschiede in den maximalen Zugspannungen betrachtet werden. Je höher der Pfropfungsgrad, desto besser sind die mechanischen Eigenschaften der Proben. Auch die nichtgepfropften PIF können auf die Zugspannung einen Einfluss haben, wenn diese in die ionischen Cluster mit eingelagert werden. Die Probe **R-C1b-3-P1** besitzt eine vergleichbare maximale Zugspannung wie der schwefelvernetzte BIIR, was auf ein sehr starkes ionisches Netzwerk hindeutet.

Die ermittelten maximalen Dehnungen liegen für alle Mischungen nach Konzept 2 auf einem vergleichbaren Niveau (ca. 1000 %). Das bedeutet, dass die eingemischten Verbindungen nur einen geringen Einfluss auf die Dehnung des BIIR haben. Durch die physikalische Vernetzung des BIIR wird das Material stabiler. Dies bewirkt zwar eine reduzierte Dehnbarkeit der Mischungen gegenüber dem BIIR, führt aber zu einer hohen Elastizität, die vergleichbar mit der des schwefelvernetzten BIIR ist.

#### Einfluss der Lagerung auf die mechanischen Kennwerte

Wie oben angeführt, führte die 3-monatige Lagerung der Proben **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** bei Zimmertemperatur zu einer voranschreitenden Pfropfung und Polymerisation von **C1b**.



Deshalb wurde auch der Einfluss der Lagerung auf die mechanischen Kennwerte untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss nicht gepfropfter Anteile an **C1b** und PIF auf die mechanischen Kennwerte untersucht. Dafür wurden die gelagerten Proben umgefällt, um die Probe von diesen Verbindungen vollständig zu befreien.

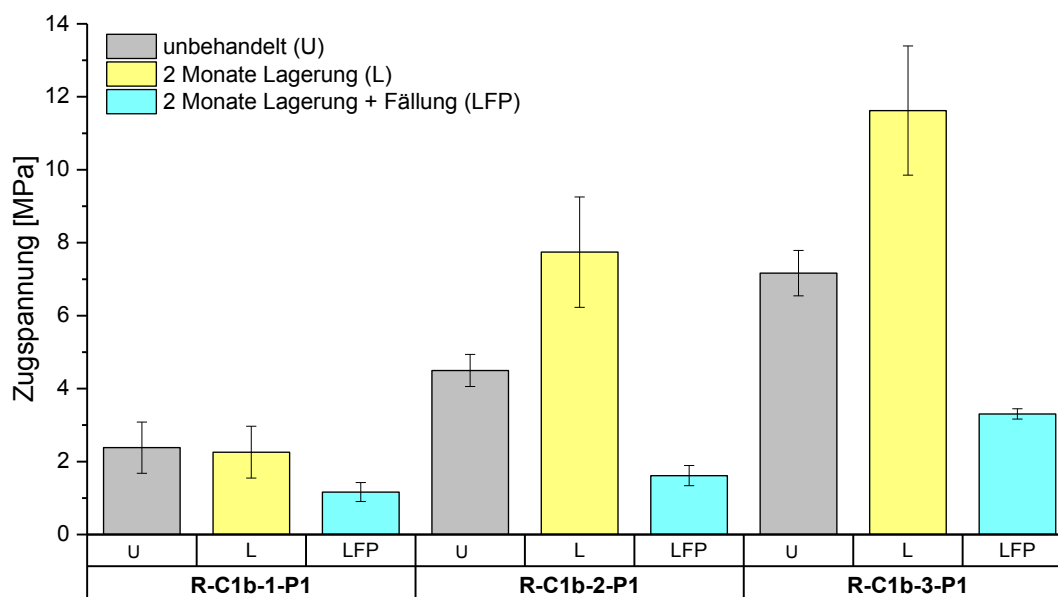


Abbildung 74: Maximale Zugspannung der Proben R-C1b-1-P1, R-C1b-2-P1 und R-C1b-3-P1 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen für unterschiedliche Zustände: (U) unbehandelt, (L) nach 2 Monate Lagerung und (LFP) nach dem Umfällen der gelagerten Proben.

In Abbildung 74 sind die maximalen Zugspannungen der untersuchten Mischungen direkt nach dem Pressen (U), nach der Lagerung für zwei Monate (L) und nach der Lagerung für zwei Monate mit anschließender Umfällung (LFP) dargestellt. In der chemischen Analyse wurde in allen Proben nach der Lagerung eine größere Pfropfungsrate festgestellt. Für die Mischungen **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** konnte dadurch auch eine erhöhte Zugspannung ermittelt werden. Für die Mischung **R-C1b-1-P1** konnte keine Veränderung in der maximalen Zugspannung bei Bruch nach der Lagerung festgestellt werden. Der ermittelte Anstieg in der Pfropfungsrate war mit 2,8 % sehr gering, weshalb die Auswirkungen in den mechanischen Kennwerten nicht zu beobachten sind. Weiterhin ist in dieser Probe die geringste Menge an **C1b** eingemischt, wodurch mögliche nachfolgende Reaktionen bei Lagerung am wenigsten wahrscheinlich sind. Ein Großteil von **C1b** liegt vermutlich polymerisiert vor und steht nicht für weitere Reaktionen zur Verfügung. Das wird auch in der gleichbleibenden Pfropflänge belegt. Die deutliche Zunahme der Bruchspannung der Mischungen **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** ist vermutlich sowohl auf den Anstieg des Pfropfungsgrades und der Zunahme der mittleren Pfropflänge (siehe Tabelle 15) zurückzuführen. Nach der Fällung der ungepfropften Spezies aus den Mischungen, zeigen alle Proben einen Einbruch in der Bruchspannung. Das zeigt, dass die ungepfropften PIF einen großen Beitrag zur mechanischen Stabilität geben. Vermutlich sind Wechselwirkungen zwischen den gepfropften und ungepfropften ionischen Gruppen die Ursache dafür. Diese führen zu mehr physikalischen Vernetzungspunkten in den BIIR-Proben und damit zur Verstärkung der Materialien. Ein Einfluss von Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen konnte mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden.

Die Bruchdehnung wird durch die Lagerung nur geringfügig beeinflusst (siehe Abbildung A 4 im Anhang). Die leichte Abnahme in allen drei Mischungen nach der Lagerung ist auf die erhöhte mechanische Festigkeit, mit einhergehendem Verlust der Elastizität, der Proben zurückzuführen. Bis auf die Probe **R-C1b-3-P1** ist ein Einbruch der Bruchdehnung nach der Fällung zu beobachten.

Aus den Lagerungsuntersuchungen zeichnet sich ein deutlicher Einfluss der ungepfropften Spezies auf die Bruchspannung und -dehnung ab, welcher mit weiterführenden Untersuchungen näher erforscht werden sollte.

#### 3.3.2.4 Untersuchung der Selbstheilung des modifizierten BIIR nach Konzept 2

Für die Mischungen **R-C1b-2-P1** und **R-C1c-P3** wurden Selbstheilungsexperimente nach Methode 2 in Abschnitt 5.6.4 durchgeführt. Dafür wurden die Probekörper nach der DIN Norm 53504 S2 in die eigens im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Vorrichtung eingelegt, mit einer Rasierklinge zerschnitten und anschließend mit einer definierten Kompression von 0,1 mm für 16 h bei 70°C getempert. Diese Vorrichtung ermöglicht definierte und reproduzierbare Testbedingungen. An den unbehandelten und den geheilten Proben erfolgten Zug-Dehnungsmessungen. Für Bruchspannung und -dehnung wurde der Mittelwert aus drei bis vier Zugversuchen berechnet.

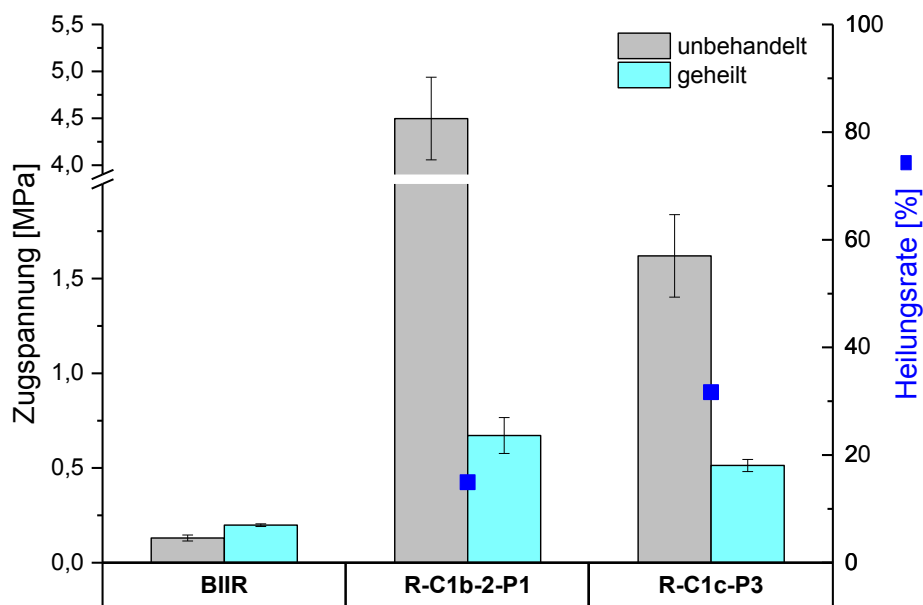


Abbildung 75: Maximale Zugspannung bei Bruch und Heilungsrate der Proben BIIR, R-C1b-2-P1 und R-C1c-P3 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen.

In Abbildung 75 ist die Bruchspannung der unbehandelten und geheilten Mischungen inklusive der Heilungsrate dargestellt. Zu beobachten ist, dass beide Mischungen nach der Heilung zwar eine größere Bruchspannung aufweisen als der BIIR, jedoch die Heilungsraten mit ca. 15 % (**R-C1b-2-P1**) bzw. ca. 32 % (**R-C1c-P3**) relativ gering sind. Der vermutete Heilungsmechanismus geht von einer Neuformierung der ionischen Cluster an der Bruchstelle aus. Die relativ niedrigen Heilungsraten können theoretisch mehrere

Ursachen haben. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Heilungstemperatur von 70 °C zu niedrig ist, um die Cluster aufzubrechen. Dadurch sind sie für eine mögliche Neuordnung nicht mobil genug. Andererseits kann die Ursache auch an der geringen Pfropfungsrate liegen. Es wäre möglich, dass sich ionische Cluster ausbilden, dafür aber größtenteils nur die ionischen Gruppen der ungepfropften PIF zur Verfügung stehen. Dann würde die physikalische Vernetzung nicht mit dem BIIR-Rückgrat erfolgen, was einen direkten Einfluss auf die mechanische Stabilität der Mischung hätte. Für die Bruchdehnung wurden die gleichen Beobachtungen gemacht (siehe Abbildung 76). Für die untersuchten Mischungen wurden Heilungsraten von ca. 25 % berechnet.

Für eine abschließende Beurteilung der Selbstheilung der untersuchten Mischungen sind weitere systematische Untersuchungen in Abhängigkeit der Heilungstemperatur, Heilungsdauer und Zusammensetzung der Mischungen (Lagerung, Fällung) erforderlich. Diese konnten aufgrund der Komplexität und Mangel an Probenmaterial im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

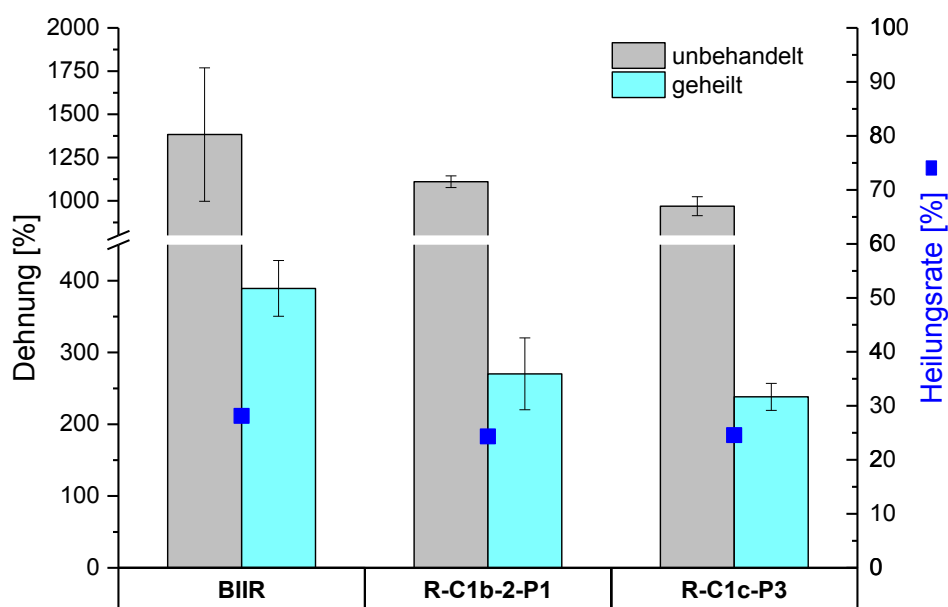


Abbildung 76: Maximale Dehnung bei Bruch und Heilungsrate für die Proben BIIR, R-C1b-2-P1 und R-C1c-P3 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen.

### 3.3.2.5 Zusammenfassung

Die nach Konzept 2 hergestellten Mischungen aus BIIR und **C1b** bzw. **C1c** wurden mit Hilfe eines Laborkneters hergestellt und die Pfropfung durch das Formpressen erreicht. Bei  $^1\text{H-NMR}$  Untersuchungen stellte sich heraus, dass eine Vielzahl an Reaktionen während des Pressens stattfinden, welche die Bildung ionischer Gruppen am BIIR zur Folge hatten. Dabei waren nur die Mischungen mit **C1b** löslich und konnten spektroskopisch untersucht werden. Aus den NMR-Untersuchungen ließen sich für die Mischungen **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** der Pfropfungsgrad berechnen. Weiterhin zeigten sich Halogenaustauschreaktionen zwischen den reagierenden Spezies und dem BIIR, welche den weiteren Reaktionsverlauf und somit die Reaktionsprodukte beeinflussten. Lagerungsversuche bei

Zimmertemperatur zeigten, dass Pfropfungs- und Polymerisationsreaktionen über einen Zeitraum von drei Monaten weiter voranschreiten und dabei die Eigenschaften der Mischungen deutlich beeinflussen. Untersuchungen der Mischungen mittels DSC zeigten keinen Einfluss der Modifizierung auf das thermische Verhalten des BIIR.

DMA-Untersuchungen zeigten, dass sich die Mischungen (**R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1**) ähnlich wie schwefelvernetzter BIIR verhalten. Dies konnte auch mit Zugversuchen bestätigt werden, bei denen die Bruchspannung der Mischung **R-C1b-3-P1** mit ca. 7 MPa mit der des schwefelvernetzten BIIR vergleichbar ist.

Mit der Lagerung der Probe und voranschreitender Pfropfung und Polymerisation konnten die mechanischen Kennwerte nochmals gesteigert werden (7,7 MPa für **R-C1b-2-P1** und 11,6 MPa für **R-C1b-3-P1**), sodass die Probe **R-C1b-3-P1** eine deutlich bessere mechanische Stabilität aufweist als der schwefelvernetzte BIIR.

Obwohl keine kovalente Vernetzung in den Mischungen vorliegt, sondern nur eine physikalische Vernetzung über ionische Gruppen stattfinden kann, zeigen vor allem die Mischungen **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** dem schwefelvernetzten BIIR vergleichbare mechanische Eigenschaften und bieten durchaus eine Alternative zum kovalenten Vernetzungssystem mit Schwefel. Allerdings existiert in den Mischungen eine Vielzahl an Reaktionsprodukten, die ungepfropft vorliegen. Daher müsste die Herstellung der Mischungen aus BIIR und **C1b** optimiert werden, bevor über einen möglichen Einsatz des Materials nachgedacht werden kann.

Bei den Selbstheilungsexperimenten konnte gewisse Selbstheilungseffekte bei den Mischungen **R-C1b-2-P1** und **R-C1c-P3** bei 70 °C beobachtet werden. Hinsichtlich einer konkreten Anwendung sind jedoch noch weitere systematische Untersuchungen erforderlich.

### 3.3.3 Konzept 3: Selbstheilung durch nichtreaktives Blenden von ionisch modifiziertem Brombutylkautschuk mit polyionischen Flüssigkeiten

Konzept 3 unterscheidet sich von den vorangegangenen Konzepten bezüglich der Mobilität der PIF-Phase. Die PIF sollen nach diesem Konzept völlig frei und ungebunden in der BIIR-Matrix vorliegen. Für eine bessere Kompatibilität der PIF soll der BIIR zunächst mit niedermolekularen Verbindungen (Alkylimidazole) ionisch modifiziert werden (siehe Schema 33). Dies verhindert außerdem eine mögliche Pfropfung der PIF an den BIIR. Für Mischungen nach Konzept 3 werden PIF basierend auf der A- und B-Serie verwendet, da diese im Vergleich zu den PIF der C-Serie mit dem BIIR verträglich sind.

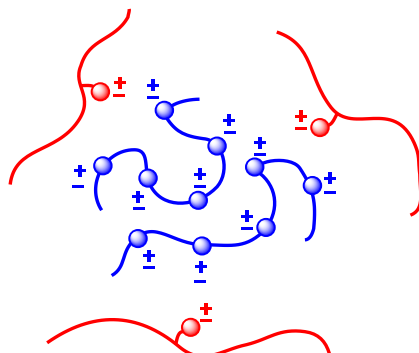
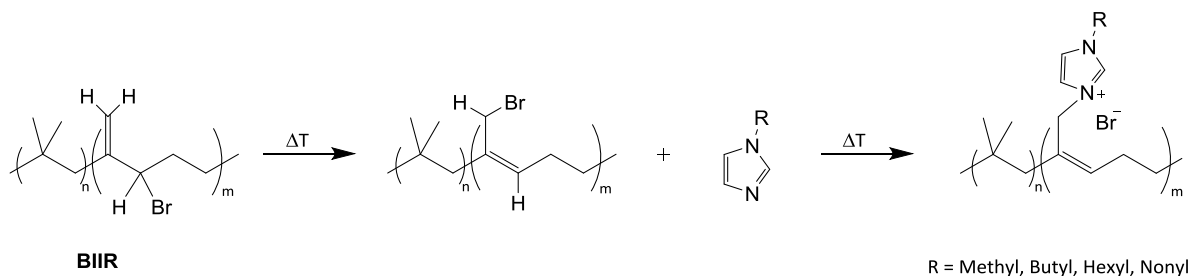


Abbildung 77: Schematische Darstellung des Prinzips von Konzept 3. BIIR (Rot), PIF (Blau).

In Abbildung 77 ist das Prinzip von Konzept 3 schematisch dargestellt. Hier ist die PIF (blau) über ionische Wechselwirkungen mit dem modifizierten BIIR (rot) verknüpft. Die physikalische Vernetzung über die Bildung ionischer Cluster soll somit dem BIIR zur mechanischen Stabilität verhelfen. Weiterhin besteht aufgrund des reversiblen Charakters der Wechselwirkungen die Möglichkeit der Selbstheilung. Das Auflösen und Neuordnen der ionischen Cluster ist dabei von besonderer Bedeutung. Durch die freie Beweglichkeit der PIF soll dieser Prozess besonders unterstützt werden.



Schema 33: Ionischen Modifizierung des BIIR mit Alkylimidazolen nach Konzept 3.

#### 3.3.3.1 Ionische Modifizierung des Brombutylkautschuks mit Alkylimidazolen

Im Rahmen der Masterarbeit von A. Sallat unter Co-Betreuung des Autors wurden erste Untersuchungen zur ionischen Modifizierung von BIIR durchgeführt [15]. Dafür wurde 1-Butylimidazol (BI) als

niedermolekulare Verbindung zur Pfropfung an den BIIR verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich Methylimidazol (MI), 1-Hexylimidazol (HI) und 1-Nonylimidazol (NI) als Pfropfreagenz verwendet. Zunächst wurde der BIIR nach der Modifizierung mit diesen Verbindungen, aber noch ohne die Einmischung der PIF chemisch und mechanisch charakterisiert.

### Chemische Zusammensetzung

Die ionische Modifizierung erfolgte sowohl in Lösung, als auch in Bulk im Laborkneteter mit anschließenden Formpressen (siehe 5.6). Für die Herstellung der Mischungen in Bulk wurde ein anderthalbfacher Überschuss an Alkylimidazol bezüglich des Gehalts an bromierten Isopreneinheiten zugegeben (siehe Tabelle 16). In Lösung wurde in der Regel ein deutlich größerer Überschuss zugegeben, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Der Überschuss an Alkylimidazol konnte anschließend über eine Fällung des modifizierten BIIR entfernt werden. Die ablaufende Pfropfreaktion ist in Schema 33 dargestellt. Dabei erfolgt zunächst die für die Reaktion notwendige Isomerisierung des BIIR und anschließend die Reaktion zwischen den bromierten Isopreneinheiten und den Alkylimidazolen. Die Proben konnten mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht werden, da keine kovalente Vernetzung des BIIR erfolgte. In Tabelle 16 sind die Zusammensetzungen der hergestellten Proben mit Angabe der Pfropfungsgrade und Restgehalte an Alkylimidazol aufgezeigt.

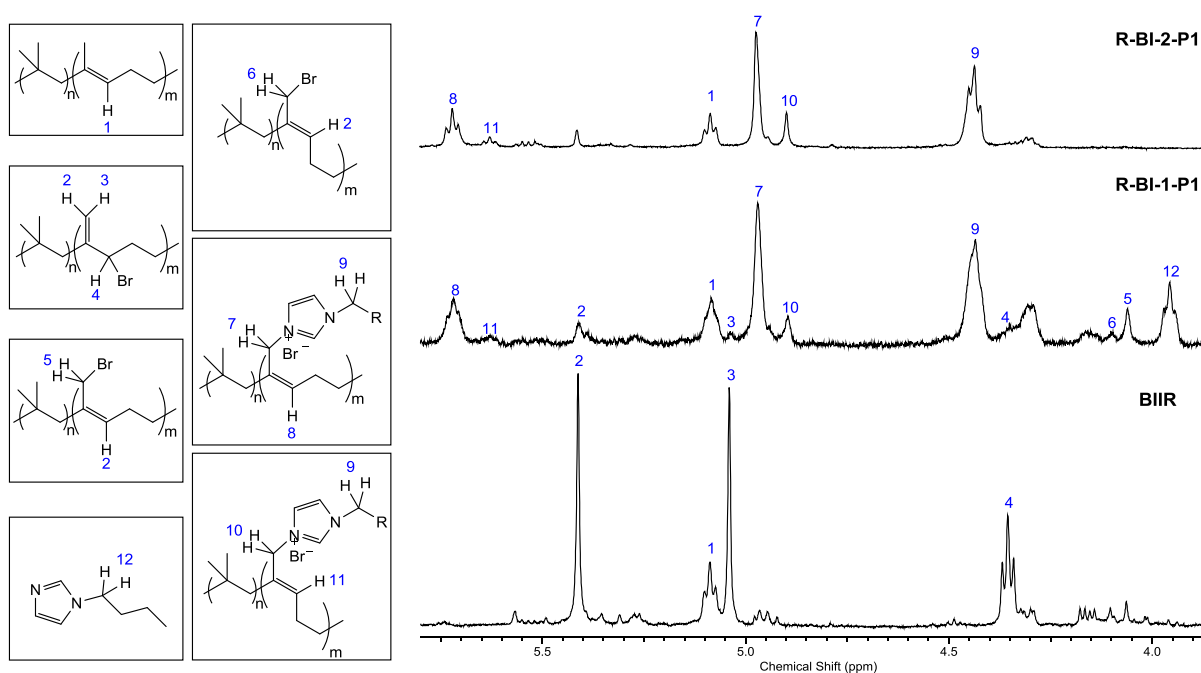


Abbildung 78: Ausschnitt der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für BIIR, R-BI-1-P1 und R-BI-2-P1 mit Zuordnung der relevanten Signale zu den Strukturelementen.

Abbildung 78 zeigt den relevanten Ausschnitt der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von BIIR, R-BI-1-P1 und R-BI-2-P1 mit den entsprechenden Signalen der Struktureinheiten, aus denen die Zusammensetzung und der Pfropfungsgrad berechnet werden kann. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von Literaturquellen ([13], [14], [115]) und Vergleichsspektren von Ausgangsverbindungen. Nach dem Pressen der Mischung R-BI-1

bei 100 °C für eine Stunde konnte ein Umsatz von ca. 78 % erreicht werden. Erkennbar ist dies an dem Vorhandensein der Signale H5 und H6 im Spektrum, welche den *E,Z-Endo*-Brombutyl Isomeren des BIIR zugeordnet werden konnten. Jedoch sind in Probe **R-BI-1-P1** noch Reste an unumgesetzten 1-Butylimidazol auszumachen. Aufgrund der geringen Signalintensitäten, resultierend aus dem niedrigen Gehalt an bromierten Isopreneinheiten im BIIR, sind die in Tabelle 16 angegebenen Werte fehlerbehaftet. Sie sind aber ausreichend genau, um eine ungefähre Zusammensetzung ableiten zu können. Im Spektrum für die Probe **R-BI-2-P1**, welche in Lösung umgesetzt wurde, sind keine Signale der bromierten Isopreneinheiten aus dem BIIR oder deren Isomere mehr auszumachen. Dadurch kann von einem vollständigen Umsatz aller reaktiven Spezies im BIIR ausgegangen werden.

Für eine gezielte Teilumsetzung der reaktiven Gruppen im BIIR ist die Synthese in Lösung von Vorteil, da die genaue Dosierung des Alkylimidazols im Laborkneteter nur sehr schwer möglich ist. Weiterhin ist diese Methode vorteilhaft, da Restgehalte an Alkylimidazol in der Mischung ausgeschlossen werden können. Da Lagerungsversuche eine voranschreitende Pfröpfungsreaktion zeigten, war es das Ziel die Methode hinsichtlich einer definierten Zusammensetzung zu optimieren. Zum Beispiel erhöhte sich der Pfröpfungsgrad der Mischung **R-BI-1-P1** nach drei Wochen Lagerung bei Raumtemperatur um 10 % (auf 88 %) und nach sieben Wochen um insgesamt 15 % (auf 93 %). Für die Bulksynthese erfolgte daher eine Pressung der Proben für zwei Stunden bei 140 °C, wodurch ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht wurde. Da die Siedetemperaturen von 1-Butylimidazol, 1-Hexylimidazol und 1-Nonylimidazol unterhalb von 140 °C liegen, verdampfte der Überschuss im Zuge des Formpressens. 1-Methylimidazol hingegen siedet erst bei über 200 °C, weshalb in diesen Mischungen noch geringe Mengen an Ausgangsverbindung vorhanden sind. Da der Umsatz aber vollständig erfolgte, treten keine strukturellen Veränderungen bei Lagerung der Probe mehr auf.

Tabelle 16: Zusammensetzung der unterschiedlichen modifizierten BIIR-Proben.

Mischung	Herstellung			Zusammensetzung		
		Alkyl- imidazol	Zugabe Alkylimidazol [mmol/50 g BIIR]	molares Verhältnis zu BIIR <sup>5)</sup>	freie Imidazol- einheiten <sup>6)</sup> [mol%]	Pfröpfungs- grad [%]
<b>R-BI-1-P1</b>	Bulk	BI <sup>1)</sup>	11,4	1,5:1	0,30	78
<b>R-BI-2-P1</b>	Lösung	BI <sup>1)</sup>	30,5	4:1	-	100
<b>R-BI-3-P2</b>	Bulk	BI <sup>1)</sup>	11,4	1,5:1	-	>95
<b>R-MI-P2</b>	Bulk	MI <sup>2)</sup>	11,4	1,5:1	0,34	>95
<b>R-HI-P2</b>	Bulk	HI <sup>3)</sup>	11,4	1,5:1	-	>95
<b>R-NI-1-P1</b>	Lösung	NI <sup>4)</sup>	1,3	0,2:1	-	13
<b>R-NI-2-P1</b>	Lösung	NI <sup>4)</sup>	4,6	0,5:1	-	37
<b>R-NI-3-P1</b>	Lösung	NI <sup>4)</sup>	5,0	0,75:1	-	57
<b>R-NI-4-P2</b>	Bulk	NI <sup>4)</sup>	11,4	1,5:1	-	>95

<sup>1)</sup> 1-Butylimidazol; <sup>2)</sup> Methylimidazol; <sup>3)</sup> 1-Hexylimidazol; <sup>4)</sup> 1-Nonylimidazol; <sup>5)</sup> bezogen auf den Bromgehalt im BIIR;

<sup>6)</sup> unumgesetzter Gehalt an Alkylimidazol nach dem Pressen

### Thermisches Verhalten

Die Mischungen **R-MI-P2**, **R-BI-3-P2**, **R-HI-P2** und **R-NI-4-P2** wurden mittels DSC untersucht. Dies diente dazu, mögliche thermische Übergänge zu ermitteln. Es wurde die 1. Aufheizkurve der DSC-Messung herangezogen, da alle Proben unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden und demselben Temperaturprogramm beim Pressen ausgesetzt waren. In Abbildung 79 sind die Kurven für die Mischungen und dem BIIR dargestellt. Der typische Glasübergang des BIIR bei  $-64\text{ °C}$  ist für alle untersuchten Proben erkennbar. Wie auch der BIIR zeigen die Mischungen einen thermischen Übergang im Bereich von 100 bis  $125\text{ °C}$ . Der Ursprung dieses Übergangs konnte nicht vollständig geklärt werden. Denkbar wäre ein Aufschmelzen von kristallinen Bereichen vom BIIR oder von Zusätzen wie z.B. Calciumstearat. Die modifizierten Proben weisen einen deutlichen schärferen Übergang in diesem Bereich auf, während der Übergang im BIIR eher breit ist. Das lässt vermuten, dass die ionische Modifizierung einen Einfluss auf das thermische Verhalten des BIIR hat. Weiterhin konnte bei den ionisch modifizierten Proben ein korrespondierender Übergang in den Abkühlkurven beobachtet werden (siehe Abbildung A 5 im Anhang). Solch ein Übergang ist für den unbehandelten BIIR nicht zu beobachten. Es könnte sich dabei um einen Clusterübergang handeln, der durch die Agglomeration von ionischen Gruppen gebildet wird.

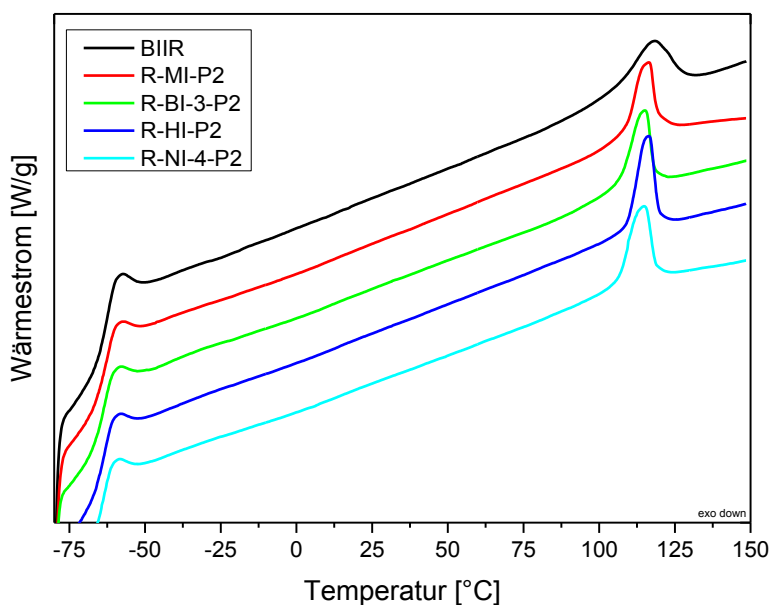


Abbildung 79: 1. Aufheizkurve aus den thermischen Untersuchungen der ionisch modifizierten BIIR-Proben mittels DSC.

### Mechanisches Verhalten

Die Charakterisierung des mechanischen Verhaltens der Mischungen erfolgte sowohl mit DMA, als auch mit Zugversuchen. Die Untersuchungen mittels DMA wurden an BIIR, schwefelvernetzten BIIR und den Mischungen **R-MI-P2**, **R-BI-1-P1**, **R-BI-2-P1**, **R-HI-P2** und **R-NI-4-P2** durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeiten der Speicher- und Verlustmodule sind in Abbildung 80 aufgezeigt. Das



Maximum des Speicher- und Verlustmoduls ist für alle Proben im Bereich der Glasübergangstemperatur des BIIR zu sehen. Im Plateaubereich zeigt sich dann ein unterschiedliches Verhalten. Der unbehandelte BIIR zeigt das geringste Speichermodul, während der schwefelvernetzte BIIR und die modifizierten Proben deutlich höhere Werte aufweisen. Im Verlustmodul sind die Unterschiede im Plateaubereich bei Temperaturen ab 50 °C zu erkennen. Die ionisch modifizierten Proben weisen jeweils ein zusätzliches lokales Maximum im Verlustfaktor auf. Dieser kann von einem weiteren Glasübergang oder Clusterübergang [144][145] stammen, bei der Energie durch strukturelle Umformungen abgegeben wird. Dieses Verhalten ist auch im Verlustfaktor deutlich zu sehen.

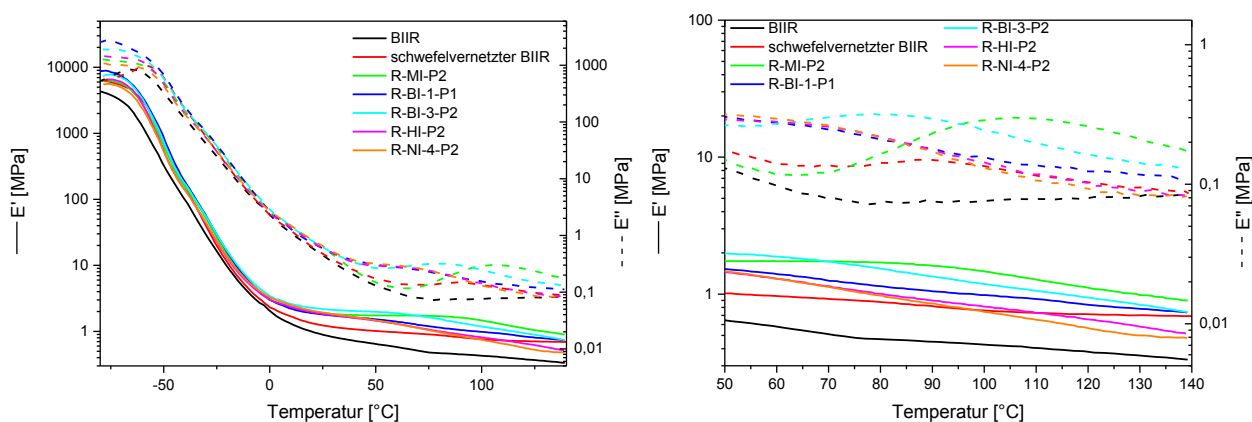


Abbildung 80: Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 81 ist der Verlustfaktor aus den DMA-Untersuchungen dargestellt. Der typische Glasübergang des BIIR und die  $\beta$ -Relaxation der freien Kettenenden (Schulter im Glasübergangsbereich) bleiben von den Modifizierungen unbeeinflusst. Die auftretenden Übergänge, welche sich für die modifizierten BIIR-Proben bei Temperaturen oberhalb von 40 °C zeigen, weisen auf Clusterübergänge in den Proben hin. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Charakterisierung von thermoplastischen Elastomeren beobachtet und dem Aufbrechen von physikalischen Vernetzungen zugeschrieben.[144][145] Bei der Betrachtung der Proben **R-BI-1-P1** und **R-BI-2-P1**, welche sich hauptsächlich im Pfropfungsgrad unterscheiden (78 % zu 100 %), zeigt sich ein unterschiedlich stark ausgeprägter Übergang. Die größere Anzahl an ionischen Gruppen und damit möglicherweise eine stärkere physikalische Vernetzung kann die Ursache dafür sein. Auffällig ist, dass das Maximum des Übergangs mit steigender Alkylänge bei niedrigeren Temperaturen liegt. Die mit Methylimidazol modifizierte Probe zeigt nicht nur den am stärksten ausgeprägten Übergang, sondern auch die höchste Temperatur des Übergangs. Denkbar wäre, dass durch die geringe Alkylänge die ionischen Cluster besonders eng beieinander und dadurch stärker sind. Mit zunehmender Alkylänge wird die Clusterbildung gehindert, weshalb die Stärke abnimmt. Dies zeigt sich dann in der Temperatur, in der die möglichen Cluster aufbrechen. Das typische Fließen des Materials bei hohen Temperaturen, vergleichbar mit dem des BIIR, konnte für die modifizierten Proben nicht beobachtet werden. Das Verhalten ist eher mit dem des schwefelvernetzten BIIR vergleichbar.

Die Ergebnisse der DMA-Untersuchungen geben den ersten Hinweis auf das Vorhandensein von ionischen Clustern. Weiterhin zeigt sich, dass die ionisch modifizierten Proben ein ähnliches Verhalten wie der schwefelvernetzte BIIR aufweisen.

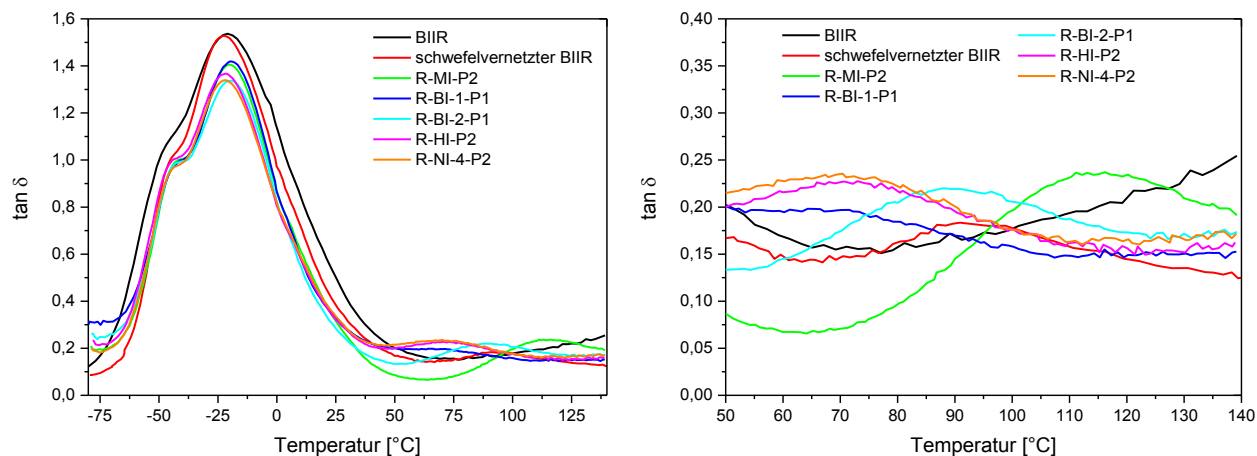


Abbildung 81: Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die Auswertung der Zugversuche wurden die Mittelwerte aus zwei bis fünf Zugversuchen verwendet. Untersucht wurden die Proben **R-MI-P2**, **R-BI-1-P1**, **R-BI-3-P2**, **R-HI-P2** und **R-NI-1-P1**, **R-NI-2-P1**, **R-NI-3-P1** und **R-NI-4-P2**, sowie vergleichend BIIR und schwefelvernetzter BIIR. Dass der Pfpfungsgrad einen direkten Einfluss auf die mechanischen Kennwerte des modifizierten BIIR hat, wird in Abbildung 82 deutlich. In dieser sind die Bruchspannung und Bruchdehnung aus den Zugversuchen für mit 1-Nonylimidazol modifizierten BIIR mit unterschiedlichen Pfpfungsgraden aufgezeigt. Bei einem Pfpfungsgrad von nur 13 % beträgt die Bruchspannung lediglich 1,2 MPa, wogegen die Bruchspannung bei einem Pfpfungsgrad von 37 % auf 2,4 MPa ansteigt. Bei einem Pfpfungsgrad von 57 % wurde eine vergleichbare Bruchspannung ermittelt. Eventuell gibt es eine kritische Konzentration an ionischen Gruppen, ab wann die Ausbildung der ionischen Cluster bevorzugt erfolgt, ähnlich einer Perkolkationskonzentration. Bis dahin ist die Ausbildung von ionischen Clustern begrenzt. Allerdings wurden für diese Untersuchungen nur zwei Zugversuche durchgeführt. Eine Wiederholung mit deutlich mehr Messungen könnte weiteren Aufschluss über die Richtigkeit der Vermutung geben. Bei einem Pfpfungsgrad von >95 % wurde dagegen eine deutlich größere Bruchspannung von 11,8 MPa erzielt. Durch eine Erhöhung des Pfpfungsgrades steigt auch die Anzahl an ionischen Gruppen im BIIR. Je mehr ionische Gruppen vorhanden sind, umso mehr bzw. umso größere ionische Cluster können sich bilden. Da diese für die physikalische Vernetzung des BIIR und damit für die mechanische Stabilität verantwortlich sind, war eine Erhöhung der Bruchspannung mit zunehmenden Pfpfungsgrad zu erwarten. Der Prozess der Verfestigung unter Dehnung (engl. *strain hardening*), also die Anhäufung ionischer Cluster bei kleiner werdendem Querschnitt durch Dehnung des BIIR, ist ebenfalls abhängig von der Anzahl der ionischen Gruppen (siehe Abbildung A 6 im Anhang). Bei zu kleiner Anzahl können sich vermutlich keine bzw. nur wenige Clusteranhäufungen ausbilden. Die Bruchdehnung wird dagegen nur geringfügig vom Pfpfungsgrad beeinflusst.

In Abbildung 83 sind die Bruchspannungen und Bruchdehnungen der ionisch modifizierten BIIR-Proben, bei denen mehr als 95 % der bromierten Isopreneinheiten mit Alkylimidazole umgesetzt wurden, dargestellt. Zu erkennen ist, dass alle Proben eine deutlich höhere Bruchspannung im Vergleich zum schwefelvernetzten BIIR aufweisen. Da alle Proben löslich sind, lässt sich schlussfolgern, dass eine physikalische Vernetzung stattgefunden haben muss und eine kovalente Vernetzung ausgeschlossen werden kann. Erstaunlicherweise ist die geringe Konzentration an ionischen Gruppen im BIIR

ausreichend, um eine so starke physikalische Vernetzung zu erreichen, dass die Proben mechanisch stabiler sind als der schwefelvernetzte BIIR. Eine herausragende Bruchspannung wurde für die mit Methylimidazol modifizierte Probe (**R-MI-P2**, ca. 17 MPa) ermittelt. Vermutlich können sich aufgrund geringer sterischer Behinderung der kurzen Methylgruppen die ionischen Cluster besser ausbilden als bei den mit längeren Alkylgruppen substituierten Imidazoliumgruppen. Dabei ist die Ausbildung kompakterer Cluster möglich bei denen die Wechselwirkungen vermutlich stärker sind. Mit zunehmender Alkyllänge nimmt die Bruchspannung tendenziell ab. Ursache dafür ist vermutlich die zunehmende sterische Behinderung bei der Ausbildung der ionischen Cluster. Der Anstieg der Bruchspannung von **R-HI-P2** zu **R-NI-4-P2** ist sehr gering, könnte aber auf zusätzlich hydrophobe Wechselwirkungen der Nonylketten (**R-NI-4-P2**) untereinander hindeuten. Diese scheinen bei **R-NI-4-P2** stärker ausgeprägt, als in der mit HI modifizierten Probe (**R-HI-P2**).

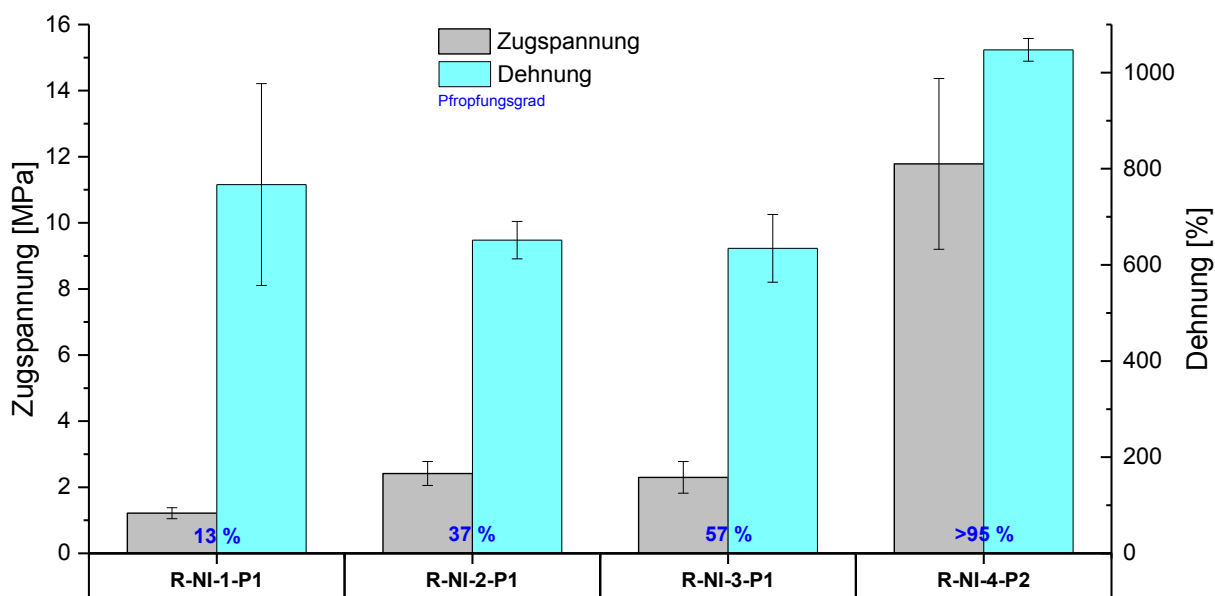


Abbildung 82: Bruchspannung und Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Pfropfungsgrad am Beispiel des mit 1-Nonylimidazol modifizierten BIIR.

Die Bruchdehnung liegt für alle modifizierten Proben, inklusive dem schwefelvernetzten BIIR auf einem vergleichbaren Niveau. Die Alkylkettenlänge und die Art der Vernetzung scheint keinen Einfluss auf die maximale Dehnung zu haben.

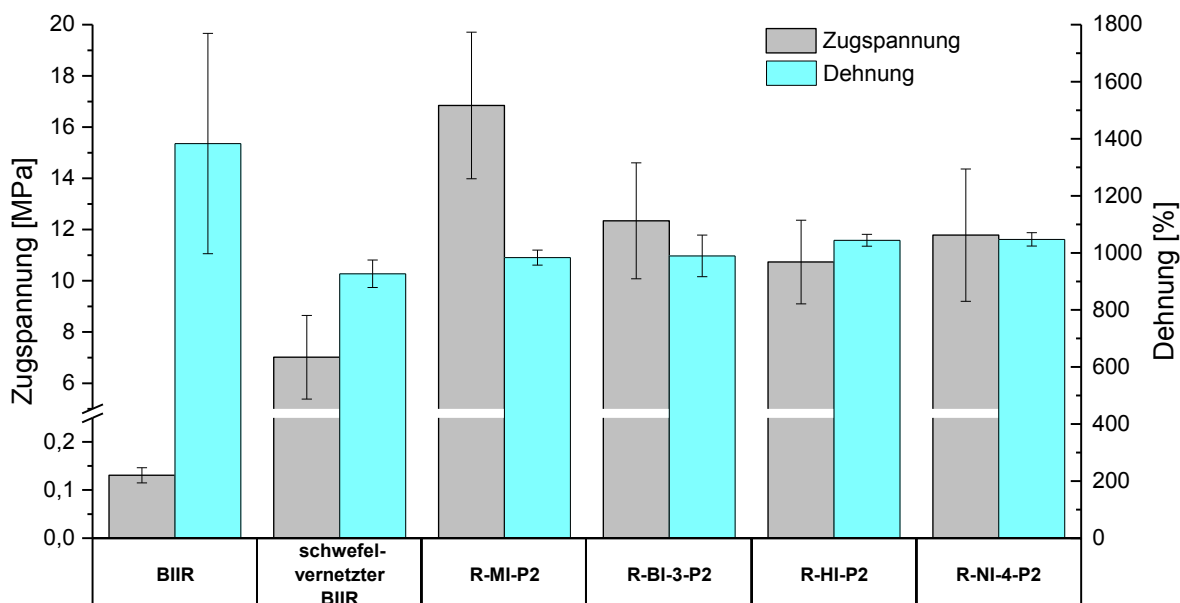


Abbildung 83: Bruchspannung und Bruchdehnung der ionisch modifizierten BIIR-Proben.

### Zusammenfassung

Die ionische Modifizierung des BIIR mit Alkylimidazolen konnte sowohl in Lösung, als auch im Bulk definiert durchgeführt werden. Mittels NMR-Spektroskopie konnte die Pfropfungsrate und die Zusammensetzung des BIIR berechnet werden. Dies war möglich da keine kovalente Vernetzung der Proben durch die Modifizierung erfolgt. Die thermischen Eigenschaften werden durch die Modifizierung nur unwesentlich beeinflusst.

Aus den DMA-Untersuchungen wurden Hinweise für einen Clusterübergang im Plateaubereich ab 50 °C gefunden. Solche Übergänge wurden für thermoplastische Elastomere in der Literatur ebenfalls als Clusterübergang angegeben. Weiterhin zeigte sich, dass die ionisch modifizierten Proben ein vergleichbares viskoelastisches Verhalten wie der schwefelvernetzte BIIR aufweisen, was darauf hinweist, dass die physikalische Vernetzung zu einem ähnlichen Eigenschaftsbild führt wie eine kovalente Vernetzung.

Die Zugversuche zeigen deutlich höhere Bruchspannungen der modifizierten BIIR-Proben als der unbehandelte BIIR oder auch der schwefelvernetzte BIIR. Dadurch wird eine vorhandene physikalische Vernetzung der Proben über ionische Cluster indirekt bestätigt. Mit steigender Länge der Alkylkette der Imidazolspezies konnte eine Abnahme der Bruchspannung festgestellt werden. Vermutlich aufgrund einer zunehmenden sterischen Behinderung wird die Ausbildung von kompakteren und stärkeren Clustern gehemmt. Die Nähe der ionischen Gruppen der mit Methylimidazol modifiziertem BIIR hat vermutlich die Bildung von stärkeren Clustern zur Folge.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bereits eine geringe Anzahl ionischer (ca. 1 mol%) Gruppen im BIIR einen großen Einfluss auf das mechanische Verhalten hat. Die Proben (**R-MI-P2**, **R-BI-3-P2**,

**R-HI-P2** und **R-NI-4-P2**) weisen deutlich bessere Eigenschaften auf als der schwefelvernetzte BIIR. Dadurch erscheint diese Art der Modifizierung sehr interessant für einen möglichen Ersatz konventioneller Vernetzungsstrategien. Ein wesentlicher Vorteil dieser ionisch vernetzten Produkte ist deren Rezyklisierungsfähigkeit, da bei höheren Temperaturen ein Schmelzen durch Auflösen der ionischen Cluster zu erwarten ist.

### 3.3.3.2 Mischungen ionisch modifizierter Brombutylkautschuke mit polyionischen Flüssigkeiten

Aufgrund der starken Wechselwirkungen der ionischen Gruppen in ionisch modifiziertem BIIR und der dadurch bedingten hohen Viskosität ließen sich die PIF der A- und B-Serie nicht unmittelbar einmischen. Aus diesem Grund erfolgte die Mischung zunächst mit dem unmodifizierten BIIR am Laborknetter mit 5 wt% an PIF. Für die Untersuchungen wurden die PIF **A3j** und **B2f** verwendet. Beide besitzen Nonylketten, wodurch eine gute Verträglichkeit mit dem BIIR gewährleistet ist und eine optisch homogene Mischung erreicht wird. Nach dem ersten Mischvorgang erfolgten die Einmischung der Alkylimidazole (BI, HI und NI) und die Pressung bei 140 °C für zwei Stunden. Während des Pressvorgangs reagieren die Alkylimidazole mit dem BIIR und bilden dabei die für die Wechselwirkung mit der PIF notwendigen ionischen Gruppen. Optisch homogene Mischungen von BIIR mit **B2f** konnten nur bei Zugabe von NI hergestellt werden. Bei der Verwendung von MI, BI und HI erfolgte eine Phasenseparation der PIF im BIIR. Die PIF **A3j** ließ sich dagegen gut mit BI, HI und NI im BIIR mischen. In Tabelle 17 sind die hergestellten Mischungen, deren Zusammensetzungen und Pfröpfungsgrade angegeben.

Anhand der Zusammensetzung und der Pfröpfungsgrade, berechnet aus den Peakflächen der NMR-Spektren, zeigt sich, dass die Zumischung von PIF keinen negativen Einfluss auf die Reaktion zwischen den Alkylimidazolen und den reaktiven Br-Gruppen (siehe Schema 33) des BIIR hat. In jedem Fall konnte eine nahezu quantitative Pfröpfung erzielt werden. Restanteile an unumgesetzten Alkylimidazolen nach dem Formpressen konnten nicht ausgemacht werden, da diese bei der angewandten Verarbeitungstemperatur verdampfen.

**Tabelle 17: Zusammensetzung der Mischungen aus ionisch modifiziertem BIIR und PIF der A- und B-Serie.**

Mischung	Herstellung		Zusammensetzung			
			PIF <sup>1</sup>	Alkyl- imidazol	Zugabe Alkylimidazol [mmol/50 g BIIR]	moleares Verhältnis zu BIIR <sup>5)</sup> Pfröpfungsgrad %
<b>R-BI-A3j-P2</b>	Bulk	A3j		BI <sup>2)</sup>	11,4	1,5:1 >95
<b>R-HI-A3j-P2</b>	Bulk	A3j		HI <sup>3)</sup>	11,4	1,5:1 >95
<b>R-NI-A3j-P2</b>	Bulk	A3j		NI <sup>4)</sup>	11,4	1,5:1 >95
<b>R-NI-B2f-P2</b>	Bulk	B2f		NI <sup>4)</sup>	11,4	1,5:1 >95

<sup>1</sup> Zumischung von 5 wt%; <sup>2)</sup> 1-Butylimidazol; <sup>3)</sup> 1-Hexylimidazol; <sup>4)</sup> 1-Nonylimidazol; <sup>5)</sup> bezogen auf den Bromgehalt im BIIR;

## Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Einen Einfluss der PIF auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des BIIR konnte mittels DMA nicht nachgewiesen werden. Jedoch konnten deutliche Änderungen der Bruchspannung bei den Zugversuchen ausgemacht werden. In Abbildung 84 sind die Bruchspannungen der ionisch modifizierten BIIR-Proben mit und ohne eingemischten PIF dargestellt. Es wurden die Mittelwerte mehrerer Zugversuche verwendet. Für die mit 1-Butylimidazol und 1-Hexylimidazol modifizierten BIIR-Proben zeigt die Zugabe von PIF **A3j** einen positiven Einfluss auf die Bruchspannung. Diese stieg in beiden Fällen (**R-BI-A3j-P2** und **R-HI-A3j-P2**) um ca. 2 MPa an. Durch das Vorhandensein von zusätzlichen ionischen Gruppen erhöht sich die Chance für die Bildung von ionischen Clustern. Das führt vermutlich zu mehr Vernetzungspunkten, was die erhöhte mechanische Stabilität erklären würde.

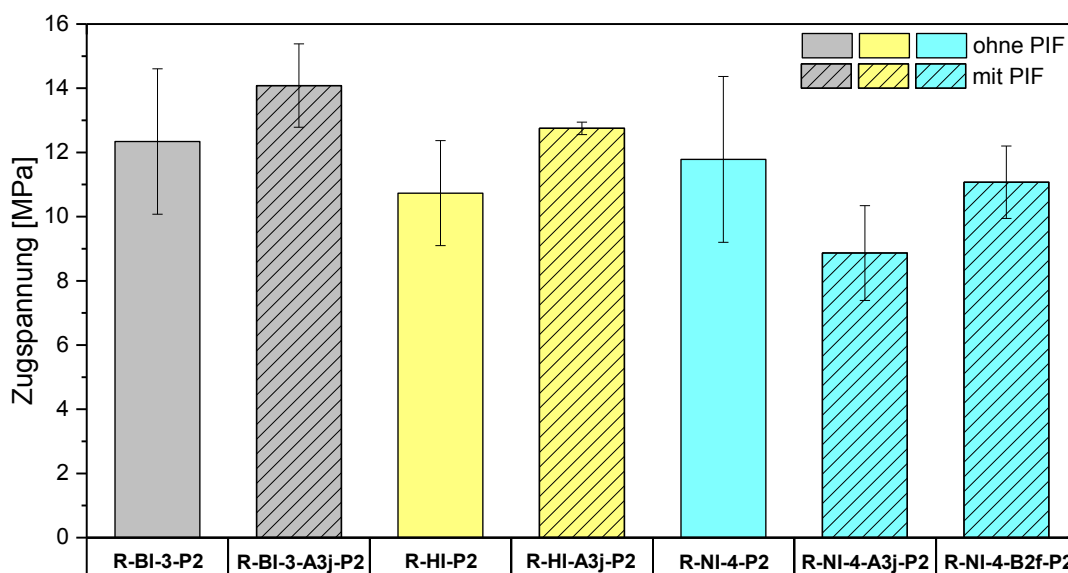


Abbildung 84: Bruchspannungen der nach Konzept 3 hergestellten ionisch modifizierten Proben sowohl mit, als auch ohne PIF.

Weiterhin ist zu erwarten, dass dadurch mehr ionische Cluster für die Kaltverfestigung (siehe Abbildung 62 und Abbildung 72) zur Verfügung stehen. Die mit 1-Nonylimidazol modifizierte Proben **R-NI-A3j-P2** und **R-NI-B2f-P2** zeigen dagegen eine verringerte Bruchspannung. Normalerweise wäre ein ähnlicher Effekt der PIF auf die Bruchspannung wie in den anderen Proben (**R-BI-A3j-P2** und **R-HI-A3j-P2**) zu erwarten. Möglicherweise sind die ionischen Gruppen in den Clustern durch die sterische Behinderung der langen Alkylketten weiter voneinander entfernt, wodurch die Wechselwirkungen schwächer sind. Weiterhin wären hydrophobe Wechselwirkungen der Nonylketten untereinander denkbar, die die Clusterbildung negativ beeinflussen. Weitere Untersuchungen mit Alkylimidazolen mit längeren Seitenketten könnten zur Aufklärung des Phänomens beitragen.

Die Einmischung der PIF hat im Gegensatz zu der Bruchspannung keinen signifikanten Einfluss auf die Bruchdehnung (siehe Abbildung A 7 im Anhang).

### 3.3.3.3 Untersuchung der Selbstheilung

Die Selbstheilungseigenschaften wurden anhand von Zugversuchen an unbehandelten und geheilten Probekörpern bewertet. Bei den Untersuchungen wurden sowohl die ionisch modifizierten BIIR-Proben als auch die Mischungen mit den PIF herangezogen. Die Durchführung der Selbstheilungsexperimente erfolgte nach Methode 2 (siehe Experimentelles).

A. Sallat untersuchte bereits die Selbstheilungseigenschaften des mit 1-Butylimidazol modifizierten BIIR. Dabei erfolgte die beste Selbstheilung bei einer Behandlung der Proben bei 100 °C für 10 min mit anschließender Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur [15][146]. Die daraus ermittelte Heilungsrate bezüglich der Spannung lag bei ca. 24 %. Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurden für die Probe **R-BI-3-P2** verschiedene Heilungstemperaturen angewendet. Der Unterschied dieser Probe zu der von A. Sallat untersuchten Probe liegt im Pfropfungsgrad. Die Mischung A aus [15] hatte einen Pfropfungsgrad von ca. 75 % und enthielt noch unumgesetztes 1-Butylimidazol, während der Pfropfungsgrad von **R-BI-3-P2** bei >95 % liegt und kein unumgesetztes 1-Butylimidazol mehr vorhanden ist.

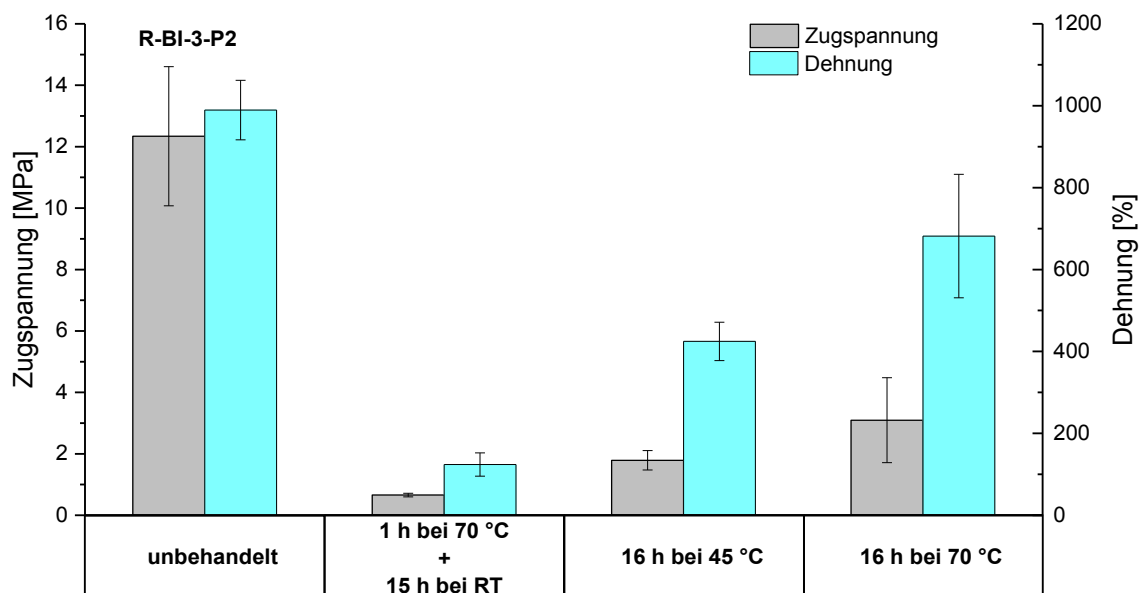


Abbildung 85: Bruchspannung und Bruchdehnung von R-BI-3-P2 unbehandelt und bei unterschiedlichen Temperaturen geheilt.

In Abbildung 85 ist die Bruchspannung und Bruchdehnung der Probe **R-BI-3-P2** unbehandelt und nach Heilung bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Während bei Raumtemperatur eine Heilungsrate von 5 % (bezüglich Spannung) und ca. 12 % (bezüglich Dehnung) beobachtet wurde, konnte die beste Heilung bei 70 °C mit einer Heilungsrate von 25 % (bezüglich Spannung) und ca. 69 % (bezüglich Dehnung) ermittelt werden. Eine Selbstheilung bei Raumtemperatur konnte also nur bedingt bestätigt werden. Bei einer Heilungstemperatur von 70 °C wurde jedoch eine vergleichbare Heilungsrate wie bei A. Sallat [15] ermittelt. Eine Erklärung für die beobachteten Unterschiede liegt möglicherweise in der Zusammensetzung der Mischung A [15][146]. Da nachgewiesener Weise weitere Pfropfungsreaktionen bei Raumtemperatur erfolgen können, hätte solch eine Reaktion auf die „Heilung“ bei Raumtemperatur für die Mischung A einen gewissen Einfluss. In der Mischung A waren sowohl freie reaktive Gruppen vom

BIIR, als auch unumgesetztes 1-Butylimidazol vorhanden. Eine erneute Untersuchung der Zusammensetzung nach der Selbstheilung wurde in [15][146] nicht beschrieben. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass das freie 1-Butylimidazol als Gleit- und Schmiermittel fungiert und damit die Mobilität der ionischen Gruppen bzw. der Cluster erhöht. Dadurch könnte die Selbstheilung bei Raumtemperatur hervorgerufen worden sein. Im Rahmen der Untersuchungen für diese Arbeit wurden diese Einflussfaktoren ausgeschlossen. Die Selbstheilungsexperimente erfolgten für alle weiteren untersuchten Proben bei 70 °C für 16 h.

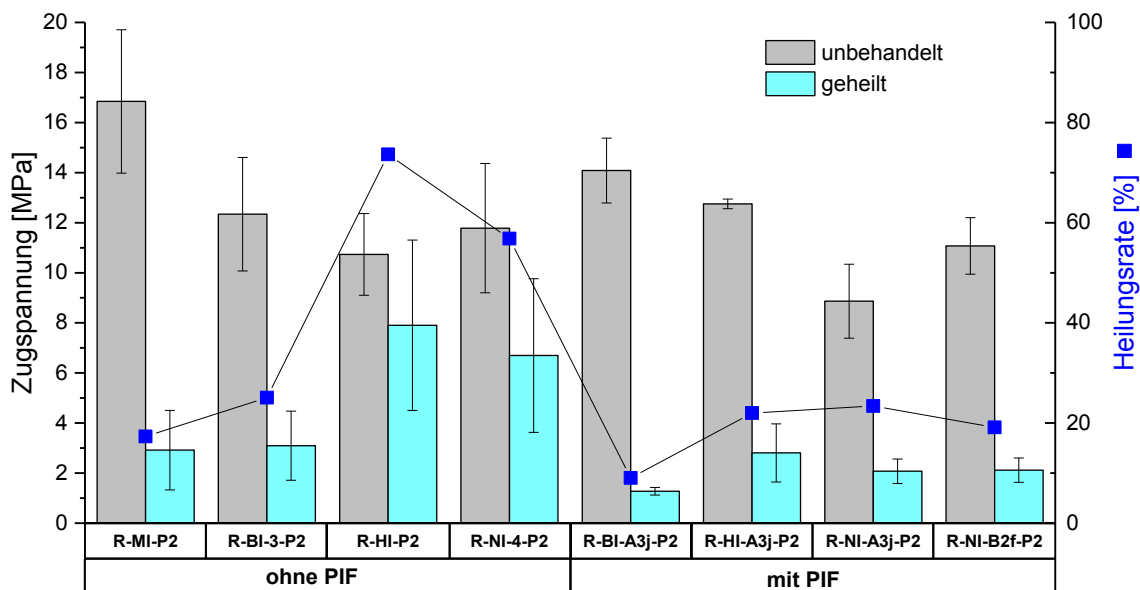


Abbildung 86: Bruchspannung der Mischungen nach Konzept 3 für unbehandelte und geheilte Zugproben mit Angabe der Heilungsrate.

In Abbildung 86 ist die Bruchspannung unbehandelter und geheimer Probekörper aus den Mischungen nach Konzept 3 dargestellt. Die Heilungsrate ist ebenfalls angegeben. Die Berechnung dieser erfolgte nach Gleichung 2 (Abschnitt 3.3.1.3). Die Bruchspannungen der unbehandelten Probekörper aller Mischungen weisen sowohl gegenüber dem BIIR, als auch gegenüber dem schwefelvernetzten BIIR deutlich höhere Werte auf. Bei der Betrachtung der ionisch modifizierten Mischungen ohne PIF (**R-MI-P2**, **R-BI-3-P2**, **R-HI-P2** und **R-NI-4-P2**) fällt auf, dass die Heilungsrate mit zunehmender Alkylänge der Alkylimidazole ansteigt. Die niedrigste Heilungsrate wird bei der Mischung mit MI (ca. 17 %) erreicht. Bei der Verwendung von BI für die Modifizierung steigt die Heilungsrate auf ca. 25 %. Eine weitere deutliche Steigerung der Heilungsrate wurde bei der Verwendung von HI (ca. 73 %) und NI (ca. 56 %) beobachtet. Durch kürzere Alkylkettenlängen (MI, BI) bilden sich vermutlich stärkere Cluster aus (siehe höhere Bruchspannung der unbehandelten Probekörper). Diese lassen sich vermutlich schwerer aufbrechen, weshalb eine Neubildung der Cluster an der Schnittstelle erschwert wird. Daraus resultiert die schlechte Heilungsrate. Bei der Verwendung der Alkylimidazole mit längeren Alkylketten (HI, NI) wurden niedrigere Bruchspannungen der unbehandelten Proben ermittelt. Diese resultieren vermutlich aus einer sterischen Behinderung der langen Hexyl- oder Nonylketten bei der Ausbildung der ionischen Cluster. Andererseits lassen sich diese Cluster vermutlich leichter aufbrechen, wodurch eine gute Clusterausbildung an den Schnittflächen erfolgen kann. Die ermittelten hohen Heilungsraten unterstützen diese Vermutung. Es zeigt sich aber auch, dass es vermutlich ein Optimum bezüglich des



Einflusses der Alkylkettenlänge auf Bruchspannung und Heilungsrate gibt. Dieses Optimum wird bei der Verwendung von HI zur ionischen Modifizierung (**R-HI-P2**) gefunden. Nach der Selbstheilung wurde eine Bruchspannung von 7,9 MPa ermittelt. Dies ist mit Abstand der beste Wert aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischungen und ist sogar größer als die Bruchspannung des schwefelvernetzten BIIR (unbehandelt).

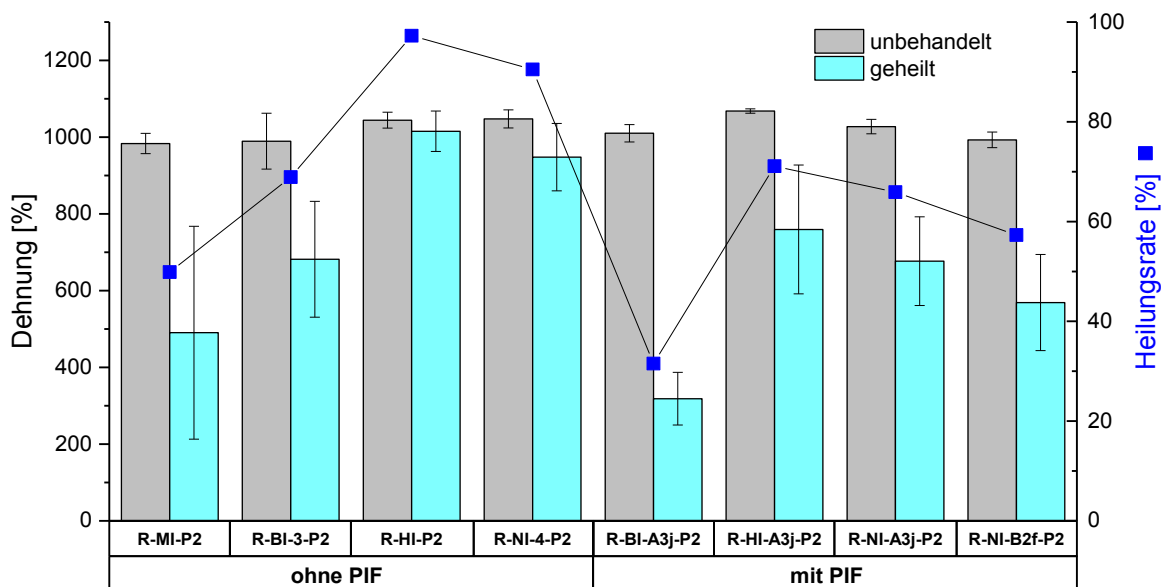


Abbildung 87: Bruchdehnung der Mischungen nach Konzept 3 für unbehandelte und geheilte Zugproben mit Angabe der Heilungsrate.

Die ionisch modifizierten BIIR-Mischungen mit PIF (**R-BI-A3j-P2**, **R-HI-A3j-P2**, **R-NI-A3j-P2**, **R-NI-B2f-P2**) weisen alle eine verringerte Heilungsrate gegenüber den Mischungen ohne PIF auf. Die niedrigste Heilungsrate wurde für die Mischung (**R-BI-A3j-P2**) mit 9 % ermittelt. Die anderen Mischungen weisen mit ca. 22 % (**R-HI-A3j-P2**), 23 % (**R-NI-A3j-P2**) und 19 % (**R-NI-B2f-P2**) ebenfalls niedrige Werte auf. Während die PIF noch einen positiven Einfluss auf die Bruchspannung der unbehandelten Prüfkörper der mit BI und HI modifizierten BIIR-Proben haben, scheinen die zusätzlichen ionischen Gruppen den Selbstheilungseffekt zu stören. Denkbar wäre, dass die PIF die Ausbildung neuer Cluster an den Schnittflächen behindern. Durch die hohe Anzahl an ionischen Clustern bilden sich vermutlich in unmittelbarer Nähe zu den aufgebrochenen Clustern wieder neue Cluster. Durch die scheinbar schnelle Ausbildung neuer Cluster erfolgt eine schlechte Migration der ionischen Gruppen an die Schnittfläche. Die vermutlich geringere Anzahl an entstandenen Clustern an der Schnittfläche sorgt für eine nur unzureichende physikalische Vernetzung, wodurch eine schlechte Selbstheilung erreicht wird. Es spielt dabei anscheinend keine Rolle welche PIF in das Material eingemischt werden. Sowohl die Mischung mit **A3j**, als auch die Mischung mit **B2f** zeigen vergleichbare Bruchdehnungen nach der Heilung.

Die bei den Selbstheilungsuntersuchungen ermittelten Bruchdehnungen (siehe Abbildung 87) zeigen vergleichbare Trends wie die Bruchspannung. Die Mischungen **R-HI-P2** und **R-NI-4-P2** weisen die höchsten Heilungsraten aus, während durch die Zusätze der PIF die Heilungsrate sinkt.

#### 3.3.3.4 Zusammenfassung

Die nach Konzept 3 hergestellten Blends zeichnen sich durch eine freie Beweglichkeit der PIF-Phase aus. Um eine kovalente Vernetzung zu unterbinden, erfolgte zunächst eine ionische Modifizierung des BIIR mit Alkylimidazolen (MI, BI, HI und NI) ohne Zusatz einer PIF. Bei der Charakterisierung dieser ionisch modifizierten BIIR-Proben konnte die erwünschte Reaktion mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen und der Pfröpfungsgrad bestimmt werden. Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigten diese Materialien (**R-MI-P2**, **R-BI-3-P2**, **R-HI-P2** und **R-NI-4-P2**) bessere Kennwerte, als ein schwefelvernetzter BIIR. Besonders hervorzuheben ist dabei die Probe **R-MI-P2**, bei der eine Bruchspannung von ca. 16,8 MPa ermittelt wurde. Einzelmessungen erreichten sogar Werte von ca. 21 MPa. Das sind mit Abstand die höchsten Werte, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden konnten. Aufgrund der Löslichkeit der modifizierten BIIR-Proben kann eine kovalente Vernetzung ausgeschlossen werden. Demzufolge müssen die herausragenden mechanischen Kennwerte auf das Vorhandensein von ionischen Gruppen und die damit stattfindende physikalische Vernetzung über die Bildung ionischer Clustern zurückgeführt werden.

Eine zusätzliche Einmischung von PIF der A- und B-Serie konnte nur vor der Modifizierung realisiert werden, da die ionisch modifizierten BIIR-Proben zu starke Wechselwirkungen aufweisen. Eine ionische Modifizierung des BIIR nach dem Einmischen der PIF war aber möglich. Die Anwesenheit der PIF hatte auf die Pfröpfungsreaktion und die Pfröpfungsrate der Alkylimidazole keinen Einfluss. Optisch homogene Mischungen mit PIF konnten jedoch nur für die mit BI, HI und NI modifizierten Proben erreicht werden. In der mit MI modifizierten Mischung erfolgte eine Phasenseparation der PIF. Die Einmischung der PIF **B2f** konnte sogar nur für die mit NI modifizierte Probe realisiert werden. Die Mischungen **R-BI-A3j-P2** und **R-HI-A3j-P2** zeigten dabei eine höhere Bruchspannung, als die ohne PIF (**R-BI-3-P2** und **R-NI-P2**). Dagegen verursachen die Zumischungen der PIF für die mit NI modifizierten Proben (**R-NI-A3j-P2** und **R-NI-B2f-P2**) eine Verringerung der Bruchspannung. Das scheint zwei gegenläufige Ursachen zu haben. Zum einen führt eine Erhöhung des Gehalts an ionischen Gruppen zur Ausbildung von mehr oder/und stärkeren Clustern, woraus bessere mechanische Eigenschaften resultieren und zum anderen spielen vermutlich neben den zusätzlichen Clustern noch weitere Faktoren eine Rolle, die zu einer Störung der Clusterbildung führen. Möglicherweise bilden sich nur kleinere und/oder schwächere Cluster aus. Durch die langen sterisch anspruchsvollen Nonylseitenketten wäre eine Behinderung bei der Ausbildung der Cluster denkbar, was in geringeren Bruchspannungen resultiert. Ein Aufschluss kann womöglich die Untersuchung von Alkylimidazolen mit längeren Alkylkettenlängen geben.

Bei den Untersuchungen zur Selbstheilung mit Hilfe von Zugversuchen an unbehandelten und geheilten Proben konnten ebenfalls sehr interessante Ergebnisse gefunden werden. Die ionisch modifizierten Proben ohne PIF zeigten teilweise sehr gute Selbstheilungswerte. So wurde zum Beispiel für die Probe **R-HI-P2** eine Heilungsrate von über 70 % ermittelt. Die erhaltene Bruchspannung der geheilten Probe ist mit 7,9 MPa größer als die des unbehandelten schwefelvernetzten BIIR. Generell konnte mit steigender Alkylkettenlänge eine bessere Selbstheilung festgestellt werden, wobei die Probe **R-HI-P2** das Optimum aller untersuchten Proben darstellt. Ursächlich dafür könnte die womöglich leichter aufzubrechenden

Cluster in den Proben **R-HI-P2** und **R-NI-4-P2** sein. Durch das Aufbrechen der Cluster können sich an den Schnittflächen neue ausbilden. Die etwas schwächere Bruchspannung der unbehandelten Proben der mit HI und NI modifizierten BIIR-Mischungen weisen auf schwächere Cluster gegenüber denen mit MI und BI modifizierten hin. Diese resultieren vermutlich aus einer sterischen Behinderung der Wechselwirkungen durch die Alkylketten.

Bei den Mischungen mit PIF wurde eine drastische Abnahme der Heilungsrate beobachtet. Die hohe Anzahl an ionischen Gruppen führt vermutlich zu einer höheren Vernetzungsdichte. Dadurch verringert sich die Kettenbeweglichkeit des BIIR, wodurch eine Neubildung von verbindenden Clustern in der Grenzfläche erschwert wird. Der erhoffte Effekt, mit mehr ionischen Gruppen bessere Selbstheilungseigenschaften zu erreichen, konnte nicht erreicht werden.

Generell weisen die ionisch modifizierten BIIR-Proben gute mechanische Eigenschaften auf, sodass eine mögliche zukünftige Anwendung im industriellen Bereich nicht auszuschließen ist. Vor allem die Probe **R-HI-P2** zeigt mit guten mechanischen Eigenschaften, kombiniert mit einer sehr guten Heilungsrate, großes Potential.

### 3.3.4 Vergleich der nach den Konzepten 1-3 modifizierten Brombutylkautschuke

In den vorherigen Kapiteln wurden die einzelnen Konzepte zur ionischen Modifizierung von BIIR vorgestellt und deren Selbstheilungspotentiale erörtert. In diesem Abschnitt soll ein Vergleich der Konzepte untereinander erfolgen, indem die mechanischen Eigenschaften (Bruchspannung und Bruchdehnung) und die Selbstheilungseigenschaften gegenübergestellt werden. Dabei sollen die konzeptionellen Unterschiede in die Diskussion mit eingebracht werden. Das betrifft insbesondere die Art der Vernetzung und die damit im Zusammenhang stehende Beweglichkeit ionischer Gruppen und Cluster, die als wesentliche Einflussgrößen in Bezug auf Selbstheilungseffekte angesehen werden.

#### 3.3.4.1 Mechanische Eigenschaften

Für den Vergleich wurden die Proben mit den besten mechanischen Kennwerten ausgewählt. Verwendet wurden **R-A3h-P3** nach Konzept 1, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** nach Konzept 2 und **R-MI-P2**, **R-HI-P2**, **R-BI-A3j-P2** und **R-HI-A3j-P2** nach Konzept 3.

In Abbildung 88 sind die Bruchspannungen und Bruchdehnungen der oben genannten Proben aufgetragen. Weiterhin sind die Werte der Referenzproben BIIR und schwefelvernetzter BIIR (s-BIIR) dargestellt. Zunächst zeigen alle modifizierten BIIR-Proben eine deutliche Erhöhung der Bruchspannung gegenüber dem unmodifizierten BIIR. Erkennbar ist, dass mit der Modifizierung nach Konzept 1 (**R-A3h-P3**) die niedrigste Bruchspannung erreicht wird. Das ist überraschend, da ausschließlich in diesem Konzept neben einer physikalischen auch eine kovalente Vernetzung des BIIR erreicht wird. Daher war anzunehmen, dass durch die kovalente Vernetzung eine deutliche Erhöhung der mechanischen Eigenschaften erreicht wird. Es zeigte sich jedoch, dass die physikalische Vernetzung einen deutlich höheren Beitrag zur mechanischen Stabilität liefert (Vergleich Probe **R-A2c-P3** mit **R-A3h-P3** in Abschnitt 3.3.1.2). Die weitmaschige kovalente Vernetzung sorgt dagegen unter anderem dafür, dass das Material eine sehr hohe Dehnung aufweist. Mit **R-A3h-P3** konnte die höchste Dehnung aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten BIIR-Proben erreicht werden.

Die Proben nach Konzept 2, bei denen keine kovalente Vernetzung stattfindet, zeigen eine deutlich größere Bruchspannung. Die Probe **R-C1b-3-P1** weist sogar eine vergleichbare Bruchspannung wie der s-BIIR auf. Weiterhin zeigte sich bei Lagerungsversuchen ein großes Potential der Mischungen bezüglich einer weiteren Erhöhung der Bruchspannung, sodass diese Modifizierung möglicherweise eine alternative zur Schwefelvernetzung darstellt. Festzuhalten bleibt, dass diese guten mechanischen Kennwerte nur über physikalische Vernetzungen mit ionischen Gruppen erreicht werden.

Die mit Abstand besten Bruchspannungen konnten mit der ionischen Modifizierung nach Konzept 3 erreicht werden. Dabei zeigte schon die ionisch modifizierte Probe ohne Einmischungen von PIF (**R-MI-P2**) die beste Bruchspannung aller untersuchten Proben. Die sterisch wenig anspruchsvollen Methylgruppen ermöglichen vermutlich die Ausbildung besonders starker kompakter Cluster. Weiterhin

konnte mit der Einmischung von PIF (**R-BI-A3j-P2**, **R-HI-A3j-P2**) die Bruchspannung der Proben **R-BI-3-P2** und **R-HI-P2** nochmals gesteigert werden. Dass diese Einmischung nicht zwangsläufig positiv für die Bruchspannung ist und von mehreren Faktoren abhängig zu sein scheint, zeigten jedoch die Proben **R-NI-A3j-P2** und **R-NI-B2f-P2** (siehe Abbildung 84). Die nach Konzept 3 modifizierten Proben zeigen aufgrund der ausgezeichneten mechanischen Stabilität das größte Potential für mögliche praktische Anwendungen.

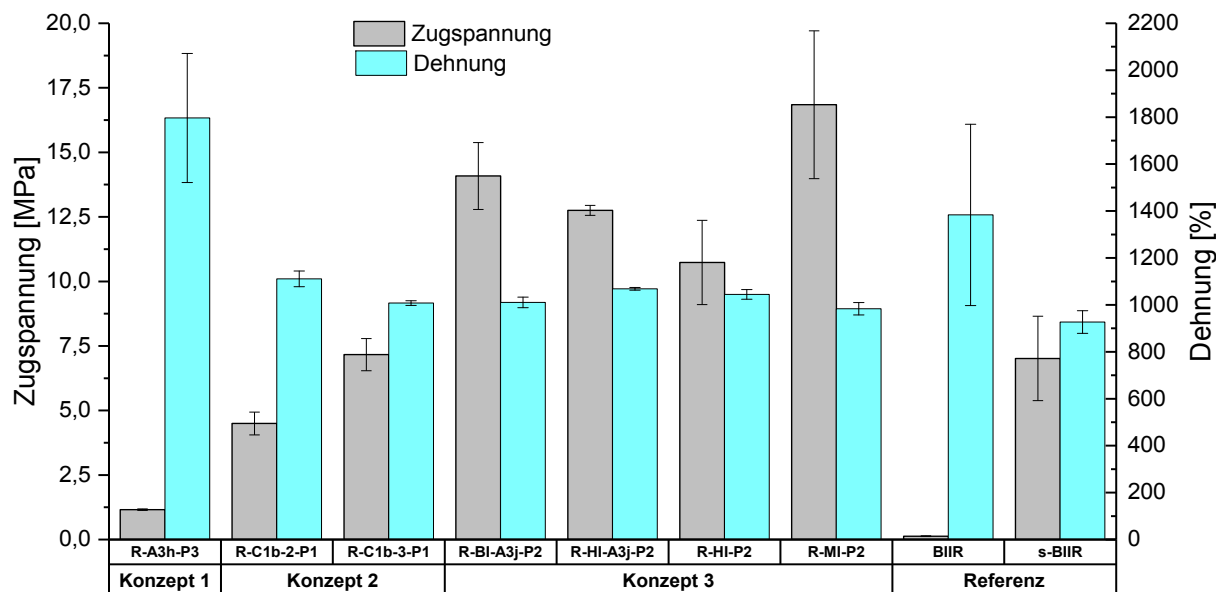


Abbildung 88: Vergleich der Bruchspannung und Bruchdehnung ausgewählter Proben aus den Konzepten 1-3.

### 3.3.4.2 Vergleich des Selbstheilungspotentials

Ziel war es durch die nichtkovalente reversible physikalische Vernetzung über die Bildung von ionischen Clustern Selbstheilungseigenschaften der Materialien zu erhalten. Aus diesem Grund wurden Selbstheilungsexperimente bei 70 °C durchgeführt und anhand von Zugversuchen und der daraus ermittelten Heilungsrate bewertet. Dabei standen nicht nur die prozentuale Heilung sondern auch die Absolutwerte (Bruchspannungen) der geheilten Probe im Fokus. Zu beachten ist, dass bei diesen Versuchen das Material komplett zerstört (zerschnitten) wurde, was einem Totalversagen gleich kommt.

In Abbildung 89 sind die Bruchspannungen unbehandelter und geheilter Proben nach den drei Konzepten dargestellt. Weiterhin sind als Referenz Literaturwerte von bekannten selbstheilenden supramolekularen Verbindungen und Elastomermaterialien dargestellt. Dabei wird in den Systemen nach Leibler et al. (B) [147], Mülhaupt et al. (NBR/PEI-2) [60] und Binder et al. (Ba-(PS-b-PnBuA)<sub>2</sub>) [43] der reversible Charakter von Wasserstoffbrückenbindungen für die Selbstheilung ausgenutzt (siehe Abschnitt 2.1.1.2). Der Vergleich mit den anderen Systemen ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da unterschiedliche Materialien verwendet wurden und andere Versuchsparameter für die Heilungstemperatur und Heilungsdauer angewendet wurden. Daraus ergeben sich unterschiedliche mechanische Eigenschaften. In allen drei Systemen wurde die Selbstheilung an zerschnittenen und

geheilten Probekörper anhand von Zugversuchen bewertet. Die Proben von Leibler et al. wurden bei Raumtemperatur für drei Stunden geheilt, die von Binder et al. für 24 h bei 30 °C und Mülhaupt et al. verwendeten eine spezielle Vorrichtung für die Heilung der Proben bei 100 °C für 12 h. Weiterhin sind die Parameter der Zugversuche teils deutlich unterschiedlich. Vor allem die Geschwindigkeit mit der gedehnt wird hat einen großen Einfluss auf die resultierenden Bruchspannungen und Bruchdehnungen [148]. Zum Beispiel wurden von Mülhaupt et al. unterschiedliche Zuggeschwindigkeiten für die Ermittlung der Bruchspannung und Dehnung der unbehandelten und geheilten Proben verwendet, worunter die Vergleichbarkeit nur bedingt geben ist. Dennoch vermittelt der Vergleich mit den Literaturwerten einen ersten Eindruck zum Potenzial des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten BIIR und erleichtert die Bewertung der eigenen Ergebnisse.

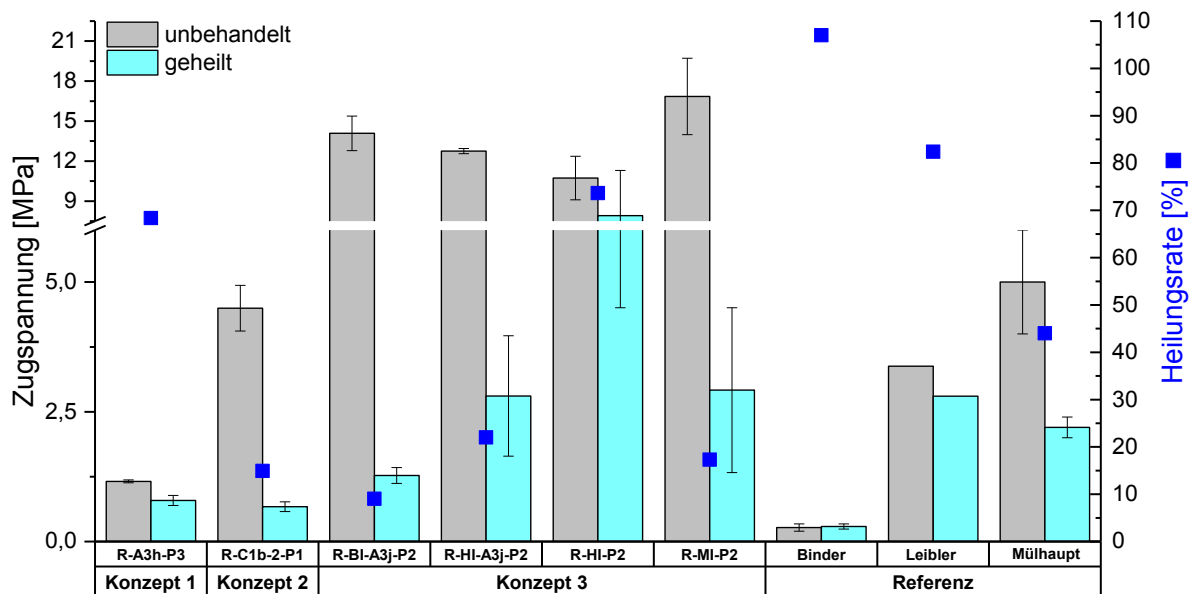


Abbildung 89: Bruchspannungen unbehandelter und geheimer Proben aus den drei Konzepten. Zusätzlich sind noch die Materialien von Binder et al. [43], Leibler et al. [147] und Mülhaupt et al. [60] dargestellt. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Spannung angegeben.

Zunächst werden die Bruchspannungen der geheilten Probekörper und die Heilungsraten für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten BIIR-Proben miteinander verglichen. Alle Proben aus Konzept 3 weisen nach der Heilung größere Bruchspannungen als die aus Konzept 1 und 2 auf. Die Heilungsrate der Probe **R-A3h-P3** aus Konzept 1 ist mit 68 % sehr hoch, jedoch ist der Ausgangswert im Vergleich zu allen anderen Proben am geringsten. Die Probe aus Konzept 2 weist zwar eine gute Bruchspannung der unbehandelten Probe aus, jedoch ist die Heilungsrate mit ca. 15 % sehr gering. Auch nach Konzept 3 wiesen die Proben **R-BI-A3j-P2**, **R-HI-A3j-P2** und **R-MI-P2** eher mäßige Heilungsraten von 9 %, 22 % und 17 % auf. Die mit Abstand beste Selbstheilung wurde für die Probe **R-HI-P2** (74 %) ermittelt. Die geheilte Probe weist eine Bruchspannung von 7,9 MPa auf, welche größer ist als die des unbehandelten schwefelvernetzten BIIR. Dieselbe Probe mit PIF (**R-HI-A3j-P2**) zeigt dagegen eine deutlich schlechtere Selbstheilung. Die zusätzlichen der Wechselwirkungen mit den PIF scheinen einen negativen Effekt zu haben.

Bei der Betrachtung der Referenzproben aus der Literatur wird deutlich, dass keines dieser Systeme vergleichbare oder bessere mechanische Eigenschaften als die besten nach Konzept 3 hergestellten BIIR-

Proben aufzeigt. Die von Binder et al. untersuchten Proben weisen mechanische Kennwerte deutlich unterhalb des Niveaus der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme auf. Diese liegen bei Binder et al. auf dem Niveau des unvernetzten BIIR. Leibler et al. und Mülhaupt et al. liefern Materialien, dessen Bruchspannungen im Ausgangszustand im Bereich der nach Konzept 2 modifizierte Proben liegen, während die Bruchspannungen der geheilten Proben vergleichbar mit denen der Proben **R-MI-P2** und **R-HI-A3j-P2** sind. Verglichen mit der geheilten Probe **R-HI-P2** sind deren Werte jedoch 2- bis 3-mal niedriger. Die nach Leibler et al. [147] hergestellten supramolekularen Netzwerke über Wasserstoffbrückenbindungen besitzen im Vergleich zu den BIIR-Proben schon bei Raumtemperatur eine Selbstheilung. Die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich auch ohne äußere Energiezufuhr aus, weshalb aber auch ein Kriechen des Materials sehr wahrscheinlich ist. Ob das Problem auch bei den nach Konzept 2 und 3 hergestellten Proben auftritt, welche ebenfalls ohne kovalente Vernetzungspunkte auskommen, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

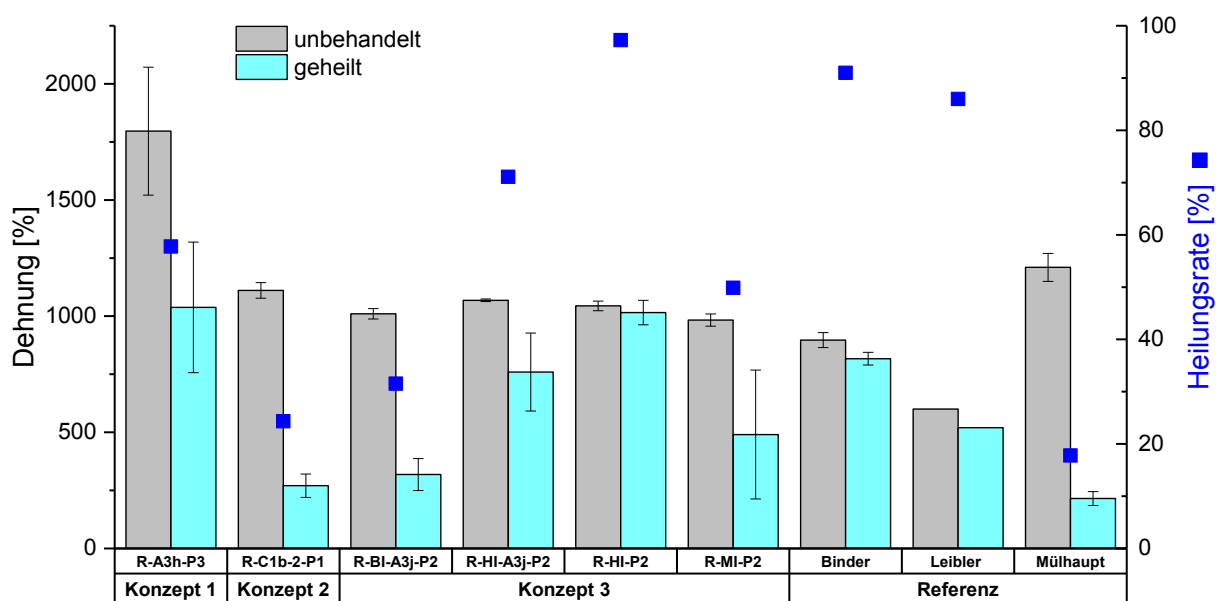


Abbildung 90: Bruchdehnungen unbehandelter und geheilter Proben nach den drei Konzepten. Zusätzlich sind noch die Materialien von Binder et al. [43], Leibler et al. [147] und Mülhaupt et al. [60] dargestellt. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Spannung angegeben.

Das von Mülhaupt et al. [60] hergestellte Material besitzt auch kovalente Vernetzungspunkte (Schwefelvernetzung). Die zusätzlich eingemischten Polyethylenimine (PEI) sollen über Wasserstoffbrückenbindungen selbstheilende Eigenschaften hervorbringen. Die Blends weisen jedoch eine stark verringerte Bruchspannung gegenüber dem NBR ohne PEI (25 MPa) auf. Das heißt, das Material wird mit der Zumischung von PEI mechanisch schlechter und zeigt dabei nur eine gering verbesserte Selbstheilung (2,2 MPa mit PEI, 1 MPa ohne PEI). Da liegt auch ein wesentlicher Unterschied zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien. Der BIIR zeigt mit den ionischen Modifizierungen in vielen Fällen eine bessere Performance, als der schwefelvernetzte BIIR. Die Materialien zeigen verbesserte mechanische Eigenschaften und zusätzlich auch gute Selbstheilung. Die Bruchdehnungen zeigen einen vergleichbaren Trend, wie die Bruchspannungen (siehe Abbildung 90).

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es in kommerziell erhältlichem Brombutylkautschuk (BIIR) durch Modifizierung mit polyionischen Flüssigkeiten (PIF) selbstheilende Eigenschaften hervorzurufen. Dabei sollte die Reversibilität der ionischen Clusterbildung ausgenutzt werden. Aufgrund des zu erwartenden großen Einflusses der Beweglichkeit der ionischen Komponente wurden drei unterschiedliche Konzepte verfolgt, bei denen die Mobilität der PIF-Phase durch Reaktionen mit der BIIR-Matrix im unterschiedlichen Maße eingeschränkt wurde (siehe Abbildung 31).

Als Blendkomponenten wurden drei unterschiedliche PIF synthetisiert. Neue PIF (A-Serie) konnten über polymeranaloge Umsetzungen von Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) hergestellt werden.[132][131] Hierzu wurden zunächst die Anhydridgruppen des Polymers mit 1,(3-Aminopropyl)imidazol und dann in einem zweiten Schritt mit Alkylbromid umgesetzt. In einer weiteren Serie (B-Serie) wurde Polyvinylimidazol mit Alkylbromid umgesetzt. Beide Synthesemethoden haben den Vorteil, dass durch variable Umsetzung mit verschiedenen Alkylbromiden bzw. durch Co-Umsetzung mit Alkylamiden (A-Serie) sowie durch Ionenaustausch das Eigenschaftsniveau in weitem Maße variiert und dem entsprechenden Anwendungsfall angepasst werden kann. Insbesondere konnten durch Teilumsetzung Proben erhalten werden, welche reaktive Gruppen besitzen, die für die kovalente Bindung mit BIIR geeignet waren.

Bei einer weiteren Serie (C-Serie) erfolgte die Synthese über eine Stufenwachstumsreaktion eines AB-Monomers. Hierbei stand im Mittelpunkt inwieweit ein gerichteter Kettenaufbau erfolgt. Das war insofern wichtig, da diese Monomere für die einseitige Pfropfung mit BIIR vorgesehen waren, bei der eine kovalente Vernetzung vermieden wird. Durch MALDI-TOF-Untersuchungen konnte dieser gerichtete Kettenaufbau nachgewiesen werden.

Für die Herstellung der Blends nach Konzept 1 wurden Polymere der A- und B-Serie verwendet, bei denen noch reaktive Imidazolgruppen für die kovalente Verknüpfung mit BIIR vorhanden waren. Dadurch konnte ein kovalentes Netzwerk mit dem BIIR gebildet werden. Die Blends nach Konzept 2 wurden über eine *in situ* Polymerisation der AB-Monomere mit gleichzeitig stattfindender Pfropfung an BIIR hergestellt. Durch umfangreiche NMR-Untersuchungen konnte sowohl die Pfropfung, als auch die Polymerisation nachgewiesen werden. Weiterhin zeigte sich aber auch, dass zahlreiche ungepfropfte Spezies u.a. auch polymerisierte Spezies in der Matrix vorlagen. Für die Blends nach Konzept 3 sollten die PIF der A- und B-Serie in den ionisch modifizierten BIIR eingebracht werden. Aufgrund der hohen Viskosität des modifizierten BIIR war dies jedoch nicht möglich. Deshalb erfolgten das Einmischen der PIF und die ionische Modifizierung des BIIR in einem Schritt. Um eine kovalente Vernetzung zu verhindern, wurden nur PIF verwendet, bei denen die reaktiven Imidazolgruppen schon vollständig umgesetzt waren.

Die mechanischen Eigenschaften der nach den drei Konzepten hergestellten Blends wurden mit DMA-Untersuchungen und Zug-Dehnungsexperimenten ermittelt. Vergleichend wurde ein konventionell mit Schwefel vernetzter BIIR herangezogen. Besonders gute mechanische Eigenschaften wurden mit den



Blends nach Konzept 2 und 3 erreicht, welche vergleichbar und teils deutlich besser waren als der schwefelvernetzte BIIR. Nach diesen beiden Konzepten erfolgte die Vernetzung ausschließlich über die Bildung ionischer Cluster. Diese reversiblen Bindungen sorgen für eine starke Vernetzung des BIIR die vergleichbar bzw. stärker ist als die kovalenten Bindungen mit Schwefel. Eher schlechte mechanische Eigenschaften konnten für die Blends nach Konzept 1 beobachtet werden. Die kovalenten Verknüpfungen über die PIF sorgen für eine relativ lose und weitmaschige Vernetzung des BIIR. Die ermittelten Vernetzungsdichten sind deutlich niedriger im Vergleich zum schwefelvernetzten BIIR. Die zusätzlichen reversiblen Vernetzungspunkte durch die ionische Clusterbildung wirken sich aufgrund der eingeschränkten Mobilität schwächer aus als in den anderen Konzepten.

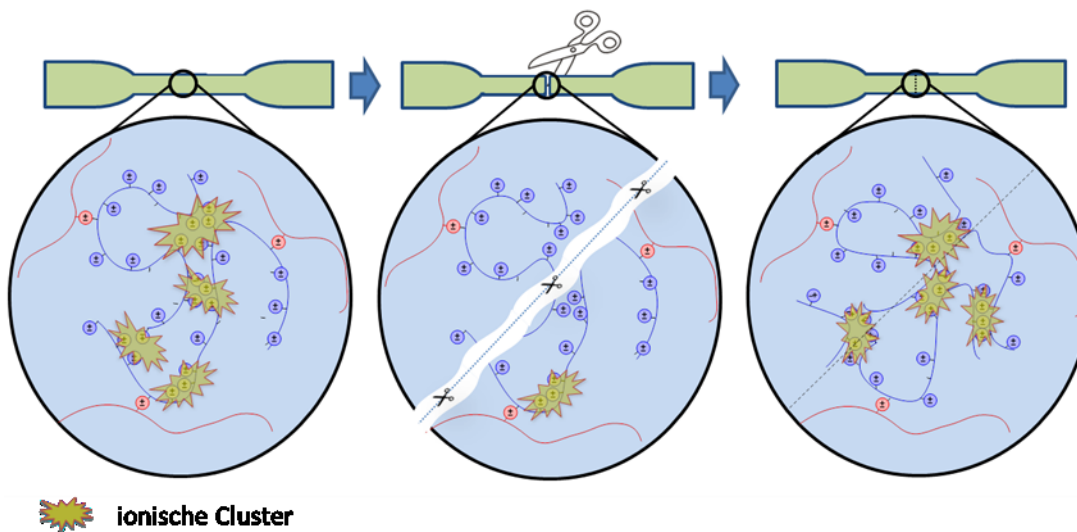
Neben den hergestellten Blends wurden auch die ionisch modifizierten BIIR-Proben separat untersucht. Diese zeigten besonders bei der Verwendung von kurzkettigen Alkylimidazolen herausragende mechanische Eigenschaften. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der Bildung von stärkeren und kompakteren ionischen Cluster.

Für die Testung der Selbstheilungseigenschaften wurden an zerschnittenen und geheilten Probekörper Zugversuche durchgeführt und mit den Werten der unbehandelten Probekörper verglichen. Um eine reproduzierbare Probenvorbereitung zu gewährleisten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Schneidevorrichtung entwickelt, in der die Heilungsversuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden konnten. Für die Selbstheilung der nach den drei Konzepten hergestellten Blends sollte der reversible Charakter der ionischen Clusterbildung ausgenutzt werden. In Abbildung 91 ist das Prinzip der Selbstheilung am Beispiel von Konzept 1 schematisch dargestellt. In den Blends befinden sich neben kovalenten Vernetzungspunkten zwischen den PIF (Blau) und dem BIIR (Rot) ebenfalls reversible Vernetzungspunkte (ionische Cluster). Wird das Material nun durchtrennt können sich an der Grenzfläche neue ionische Cluster bilden und damit einen Teil der mechanischen Eigenschaften wiederherstellen.

Gute Selbstheilungseigenschaften konnten für die Blends nach Konzept 3 beobachtet werden. Die vorherige Modifizierung des BIIR mit längeren Alkylimidazolen wirkte sich dabei besonders vorteilhaft auf die Heilung der Proben aus. Durch die längeren Alkylketten können sich vermutlich weniger starke und nicht so kompakte Cluster ausbilden. Diese können eventuell thermisch leichter aufgebrochen werden, wodurch vermutlich mehr ionische Gruppen für die Neubildung an der Grenzfläche zur Verfügung stehen. Ebenfalls sehr gute Heilungsraten konnten für die Blends nach Konzept 1 ermittelt werden. Jedoch zeigt diese Art der Modifizierung aufgrund der geringen mechanischen Stabilität das geringste Potential für mögliche industrielle Anwendungen. Für die Blends nach Konzept 2 wurden eher schlechte Heilungsraten ermittelt. Die Pfropfung längerer ionischer Ketten an den BIIR führt wahrscheinlich zur Ausbildung starker Komplexe. Diese sind wiederum schwer zu zerstören, was für eine Heilung durch Neubildung aber notwendig ist. Die bisherigen Ergebnisse zu dieser Modifizierung sind aber sehr vielversprechend und besitzen ein großes Potential hinsichtlich der mechanischen Stabilität und der Selbstheilung.

Die ionisch modifizierten BIIR-Proben zeigten die mit Abstand beste Selbstheilung, wobei die Verwendung von langkettigen Alkylimidazolen für die Heilung vorteilhaft ist. Ähnlich wie bei den Blends

nach Konzept 3 bilden sich vermutlich weniger starke Komplexe, die besser aufgebrochen werden können. Durch die begrenzte Anzahl an ionischen Gruppen in diesen Proben ist die Vernetzungsdichte wahrscheinlich deutlich geringer als mit zusätzlichen PIF in der Matrix. Dadurch ist die Mobilität der ionischen Gruppen weniger gehindert. Das ist wiederum für eine Neubildung von Clustern an der Grenzfläche von Vorteil.



**Abbildung 91: Prinzip der Selbstheilung über die reversible Vernetzung über ionische Cluster am Beispiel von Konzept 1. Rot: BIIR, Blau: PIF**

Insgesamt zeigte sich, dass eine gute Selbstheilung und gute mechanische Eigenschaften bei der Verwendung von ionischen Gruppen zur physikalischen Vernetzung von mehreren Faktoren abzuhängen scheinen. Wichtig ist zum einen die Beweglichkeit der ionischen Gruppen, da diese für eine Heilung unabdingbar ist. Können sich die ionischen Gruppen nicht in der Nähe der Schädigung zu Clustern zusammenfinden, kann die mechanische Stabilität nicht wieder hergestellt werden. Eine weitere Einflussgröße ist die Anzahl an ionischen Gruppen in der Matrix. Je mehr Gruppen vorhanden sind, desto mehr Cluster können sich ausbilden. Durch die höhere Vernetzungsdichte wird wiederum die Beweglichkeit der ionischen Gruppen eingeschränkt, da sich mehr Möglichkeiten zur Wechselwirkung ergeben. Auf der anderen Seite führt eine hohe Vernetzungsdichte zu besseren mechanischen Eigenschaften der Materialien. Ähnlich sieht es für die Stärke der sich bildenden Cluster aus. Kompakte und starke Cluster wirken sich vorteilhaft auf die mechanische Stabilität aus. Andererseits können starke Cluster schwerer aufgebrochen werden, wodurch die ionischen Gruppen bei Beschädigung des Materials nicht für die Ausbildung neuer Vernetzungspunkte zur Verfügung stehen.

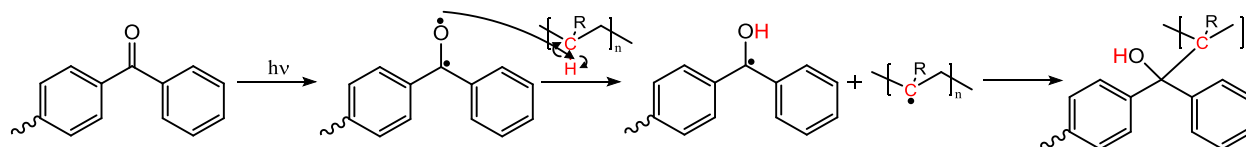
Im Literaturvergleich mit Materialien von Leibler et al. [147], Binder et al. [43] und Mülhaupt et al. [60] zeichnen sich vor allem die Blends nach Konzept 2 und 3 durch hohe mechanische Belastbarkeit und guten bis sehr guten Selbstheilungseigenschaften aus. Die ermittelten Werte sind deutlich besser als die meisten Angaben aus der Literatur.

Über die ionische Modifizierung von BIIR nach verschiedenen Konzepten konnten Materialien mit sehr guten mechanischen Eigenschaften und herausragender Selbstheilung hergestellt werden. Es zeigte sich, dass diese Eigenschaften eng mit der Mobilität der für die reversible Vernetzung verantwortlichen

ionischen Gruppen verknüpft sind. Der Vergleich mit einem konventionell schwefelvernetzten BIIR zeigte, dass die physikalische Vernetzung über die Bildung von ionischen Clustern (Konzept 2 und 3) vergleichbar bzw. stärker ist. Weiterhin sind diese Materialien rezyklierbar, da bei höheren Temperaturen ein Schmelzen durch Auflösen der ionischen Cluster zu erwarten ist. Diese Verbesserungen gegenüber dem schwefelvernetzten BIIR zeigen deutlich das Potential dieser Materialien für mögliche technische Anwendungen.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Ergebnissen und Erkenntnissen ergeben sich zahlreiche Ansätze für weiterführende Aufgaben und Problemstellungen. Im Folgenden soll ein Überblick an möglichen anschließenden Arbeiten aufgezeigt werden.

Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit könnten die PIF der A- und B-Serie als Komponenten für die Herstellung von Hydrogelen geeignet sein. Dabei könnte die im Polymerrückgrat vorhandene Doppelbindung für eine Vernetzung durch z. B. Elektronenbestrahlung verwendet werden. Eine elegantere Möglichkeit wäre der Einbau eines UV-Vernetzers in die Polymere. Denkbar wäre die Verwendung von 4-Aminobenzophenon (ABP) bzw. 4-Brombenzophenon (BBP). ABP könnte dabei direkt mit der Anhydridgruppe des Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid)s reagieren, während BBP an den Imidazolgruppen der Polymere der A- und B-Serie gepfropft werden könnte. UV-Strahlung kann dann zur Initiierung des Benzophenons für eine radikalische Vernetzung eingesetzt werden (siehe Schema 34).[149]



Schema 34: UV-Aktivierung und Vernetzung von Benzophenon.[149]

Weiterhin wäre denkbar das Eigenschaftsspektrum der PIF der C-Serie durch Anionenaustauschreaktionen zu erweitern. Dadurch könnte die Pfropfung der PIF mit dem BIIR aufgrund einer verbesserten Verträglichkeit erleichtert werden. Besonders Dodecylbenzensulfonat als Gegenion wäre nach den bisherigen Erfahrungen mit anderen PIF für die Modifizierung vorzuschlagen.

Die *in situ* Pfropfung des AB Monomers nach Konzept 2 sollte weiter optimiert werden, da Versuche gezeigt haben, dass weitere Pfropfungs- und Polymerisationsreaktionen bei längerer Lagerung der Probekörper erfolgten, was auch Änderungen der mechanischen Kennwerte zur Folge hatte. Idealerweise werden Bedingungen gefunden, bei denen unmittelbar während der Mischung längere gepfropfte Ketten erhalten und eine vollständige Reaktion erzielt werden kann. Die vielversprechende ionische Modifizierung mit Alkylimidazolen sollte mit Imidazolderivaten mit längeren Alkylketten durchgeführt werden. Dadurch könnte der Einfluss der Alkylkettenlänge auf die mechanischen Eigenschaften und die Selbstheilung intensiver untersucht werden. Weiterhin ist eine Untersuchung zum Kriechverhalten der nichtkovalent vernetzten Blends nach Konzept 2 und 3 notwendig. Dies würde wichtige Informationen zur Langzeitstabilität dieser ionisch vernetzten Systemen geben.

Ein weiterer Schwerpunkt für zukünftige Untersuchungen könnte eine systematische Untersuchung der Selbstheilungseigenschaften sein. Dafür sollte die Heilungszeit und -temperatur variiert werden.

Weiterhin kann mit der entwickelten Schneidevorrichtung der Einfluss der Kompression und der Haltezeit vor dem Zusammenführen der getrennten Proben ermittelt werden. Diese Experimente sind für das Verständnis des Heilungsmechanismus von entscheidender Bedeutung.

Ein nächster Schritt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die Verwendung von Füllstoffen. Diese Form der Modifizierung eignet sich besonders für die Blends nach Konzept 2 und 3, da diese nicht kovalent vernetzt sind. Durch die Einführung von Füllstoffen kann die mechanische Stabilität durch Füller-Füller-Wechselwirkungen erhöht werden. Derartige Untersuchungen sind auch in Hinblick auf eine mögliche technische Verwendung der Blends unumgänglich. Geeignete Füllstoffe wären Silikapartikel, welche sich über Silanisierungsreaktionen individuell an die Matrix anpassen lassen.

Aufgrund der sehr guten Eigenschaften des nach den drei Konzepten modifizierten BIIR bietet sich eine Adaption dieser Herangehensweise auf andere Kautschuke an. Mögliche Materialien wären Chloroprenkautschuk oder bromierter Isobutylene-co-p-Methylstyren Kautschuk (BIMS). Erste Untersuchungen mit BIMS zeigten, dass die Pffropfungsreaktion mit Alkylimidazolen möglich ist. Der Vorteil dieses Materials ist zum einen der höhere Halogenanteil im Vergleich zum BIIR und zum anderen die sofortige Zugänglichkeit reaktiver Gruppen, da keine Isomerisierungsreaktion wie im BIIR erforderlich ist.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien

Die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 18 aufgeführt. Das Poly(butadien-alt-maleinsäureanhydrid) wurde vor der Verwendung in n-Hexan gefällt und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Außerdem wurde das AIBN vor dem Einsatz zweimal in Diethylether umkristallisiert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne eine weitere Vorbehandlung verwendet.

Tabelle 18: Übersicht der verwendeten Materialien, deren Lieferer und deren Reinheit.

Material	Lieferant	Reinheit
1-Brom-4-chlorbutan	Sigma-Aldrich	99%
1-Brom-6-chlorhexan	Sigma-Aldrich	95%
1-Brombutan	Sigma-Aldrich	ReagentPlus®, 99%
1-Bromheptan	Merck	zur Synthese, ≥99%
1-Bromhexan	Sigma-Aldrich	96%
1-Bromnonan	Sigma-Aldrich	98%
1-Bromoctan	Sigma-Aldrich	99%
1-Butylimidazol	Sigma-Aldrich	98%
1-Methylimidazol	Sigma-Aldrich	ReagentPlus®, 99%
1-Vinylimidazol	Sigma-Aldrich	≥99%
1-(3-Aminopropyl)imidazol	Sigma-Aldrich	98%
1,6-Dibromhexan	Sigma-Aldrich	96%
1,8-Dibromoctan	Sigma-Aldrich	98%
Aceton	Fisher	Analytical reagent grade
Azobis(isobutyronitril)	Sigma-Aldrich	98%
Bis(2-ethylhexyl)phosphoat	Sigma-Aldrich	97%
Bis-trifluormethansulfonimid Lithiumsalz	Sigma-Aldrich	99,95% trace metals basis
Chloroform	Fisher	Analytical reagent grade
Chloroform D	Euriso-top	≥99,8%
Dichlormethan	Acros Organics	zur Analyse
Diethylether	VWR Chemicals	AnalaR NORMAPUR
Dimethylsulfoxid D6	Euriso-top	≥99,8%
Ethanol	VWR Chemicals	absolute
n-Hexan	Sigma-Aldrich	puriss. p.a., ≥99% (GC)
Hexylamin	Sigma-Aldrich	99%
Imidazol	Sigma-Aldrich	puriss. p.a., ≥99,5% (GC)
Kieselgel 60	Fluka Analytical	for column chromatography
Methanol	Acros Organics	zur Analyse
Natriumamid	Sigma-Aldrich	98%
Natriumdodecylbenzolsulfonat	Sigma-Aldrich	technical grade
Natriumhexafluorophosphat	Sigma-Aldrich	98%
Natriumsulfat	Sigma-Aldrich	ACS reagent, ≥99%, anhydrous

Natriumtetrafluorborat	Sigma-Aldrich	98%
N,N-Dimethylacetamid	Carl Roth	≥99%, zur Synthese
Poly(butadien-alt-maleinsäureanhydrid)	Polysciences	25% solids in Aceton
Tetrahydrofuran	Acros Organics	zur Analyse
Tetrahydrofuran Extra Dry, over Molecular Sieves, Stabilized, AcroSeal®	Acros Organics	99,5%
Toluol	Acros Organics	zur Analyse
ZelluTrans Dialyseschlauch	Carl Roth	MWCO 3500

## 5.2 Polymeranaloge Umsetzungen von Poly(butadien-alt-maleinsäureanhydrid)

Im folgenden Abschnitt werden die Vorschriften zur polymeranalogen Umsetzung von Poly(butadien-alt-maleinsäureanhydrid) und deren Reaktionsprodukte dargelegt.

### 5.2.1 Polymeranaloge Umsetzung von Poly(butadiene-alt-maleinsäureanhydrid) mit 1-(3-Aminopropyl)imidazol und Hexylamin

Die polymeranaloge Umsetzung der Anhydridgruppen vom Poly(butadiene-alt-maleinsäureanhydrid) mit primären Aminen ist exemplarisch für das Produkt **A2b** dargestellt.

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rührfisch wurden 2008,9 mg (1,316 mmol) Poly(butadiene-alt-maleinsäureanhydrid) in 10 ml DMAc (N,N-Dimethylacetamid) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurden 82,4 mg (0,658 mmol) 1-(3-Aminopropyl)imidazol und 66,6 mg (0,658 mmol) Hexylamin schrittweise zugegeben. Nach 24 h wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Diethylether gefällt. Anschließend wurde das Produkt mehrmals mit n-Hexan und THF (Tetrahydrofuran) gewaschen und abschließend im Vakuumtrockenschrank mehrere Stunden bei 70 °C getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde mittels Dialyse in Wasser aufgereinigt. (Ausbeute: 62 % nach Dialyse)

**A2a:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 5,29 (2H, -CH=CH-), 3,31 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,99 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,55 (2H, -CH=CH-), 2,50 – 1,80 (6H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-; -NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,51 – 1,10 (6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 0,85 (3H, -CH<sub>3</sub>).

**A2b:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,64 (1H, Im-H2), 7,17 (1H, Im-H5), 6,90 (1H, Im-H4), 5,70 – 5,15 (4H, -CH=CH-), 3,92 (2H, -CH<sub>2</sub>-Im), 3,32 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,98 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,55 (4H, -CH-CH-), 2,30 (8H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-), 1,90 (2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,41 (2H, -NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,30 – 1,05 (6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 0,83 (3H, -CH<sub>3</sub>).

**A2c:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,65 (1H, Im-H2), 7,16 (1H, Im-H5), 6,90 (1H, Im-H4), 5,41 (2H, -CH=CH-), 3,92 (2H, -CH<sub>2</sub>-Im), 3,31 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,54 (2H, -CH-CH-), 2,3 (4H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-), 1,89 (2H, -CH<sub>2</sub>-).

### 5.2.2 Alkylierung der mit Imidazol modifizierten Poly(butadiene-alt-1-N-propylimidazolmaleinsäureimide) mit Alkylbromiden

Die Alkylierung der Imidazolgruppe wurde nach Pinaud et.al. [150] durchgeführt. Die Synthesevorschrift ist hier exemplarisch für die Verbindung **A3j** dargestellt.

Zunächst wurden 518 mg (2 mmol) des Polymers **A2c** in 15 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst und unter Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 829 mg (4 mmol) 1-Bromnonane. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt und tropfenweise in Diethylether gefällt, anschließend filtriert und mit THF und n-Hexane gewaschen. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C für mehrere Stunden. (Ausbeute: 83 – 91 %)

**A3f:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 9,44 (1H, Im-H2), 7,87 (2H, Im-H4, Im-H5), 5,47 (2H, -CH=CH-) 4,21 (4H, -CH<sub>2</sub>-Im, Im-CH<sub>2</sub>-), 3,32 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,65 (2H, -CH-CH-), 2,36 (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Im), 2,04 (2H, Im-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,76 (4H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 1,26 (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,89 (3H, -CH<sub>3</sub>).

**A3j:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 9,47 (1H, Im-H2), 7,87 (2H, Im-H4, Im-H5), 5,47 (2H, -CH=CH-) 4,19 (4H, -CH<sub>2</sub>-Im, Im-CH<sub>2</sub>-), 3,32 (2H, -NCH<sub>2</sub>-), 2,65 (2H, -CH-CH-), 2,36 (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Im), 2,03 (2H, Im-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,79 (4H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 1,22 (6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,83 (3H, -CH<sub>3</sub>).

### 5.2.3 Anionenaustausch der unter 5.2.2 hergestellten polyionischen Flüssigkeiten

Die im Abschnitt 5.2.2 hergestellten polyionischen Flüssigkeiten wurden durch Alkylierung des Stickstoffes am Imidazol mit Bromalkan hergestellt. Die daraus resultierenden Gegenionen sind Bromide. Der Austausch von Anionen kann großen Einfluss auf die Eigenschaften des gesamten Polymers haben.[129][130] Die in dieser Arbeit verwendeten Salze für den Anionenaustausch sind in Abbildung 92 dargestellt. Der Anionenaustausch wurde im Rahmen dieser Arbeit nach Weng et. al.[130] durchgeführt und wird am Beispiel von **A3j-2** beschrieben.

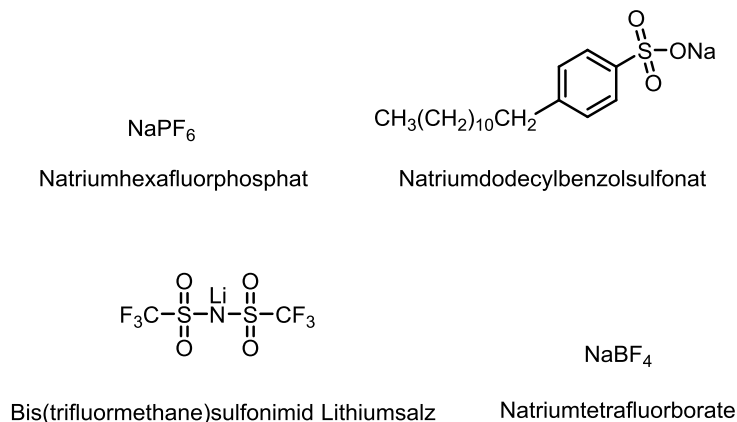


Abbildung 92: Abbildung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Salze für den Anionenaustausch.

Zunächst wurden 6 g (12,87 mmol) des Polymers **A3j** in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und in 100 ml Dichlormethan gelöst. In einem weiteren Erlenmeyerkolben wurden 15 g (43,04 mmol) Natriumdodecylbenzolsulfonat in 150 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde das in Dichlormethan gelöste Polymer tropfenweise unter stetigem Rühren zu der Salzlösung gegeben. Nach zehnstündigem Rühren wurden die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Dichlormethanphasen wurden mit Natriumsulfat behandelt, am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

### 5.3 Synthese von Polyvinylimidazol und deren polymeranaloge Umsetzung

#### 5.3.1 Freie radikalische Polymerisation von Vinylimidazol

Poly(vinylimidazol) wurde mittels freier radikalischer Polymerisation nach Andersson et. al [133] synthetisiert.

Zunächst wurden 0,25 g (1,5 mmol) in einem Schlenkkolben mit Rührfisch und Septum vorgelegt und mehrmals evakuiert. Anschließend wurde unter Stickstoff 50 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisches (1:1) sowie 9,41 g (9,06 ml, 100 mmol) 1-Vinylimidazol zugegeben. Vor dem Reaktionsstart erfolgten zudem zwei Gefrier-Auftau-Zyklen. Die Polymerisation wurde unter Stickstoff für 24 h bei 67 °C durchgeführt. Nach erfolgreicher Reaktion folgte die Fällung des Produkts und die Trocknung im Vakuumtrockenschrank.

**B1:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,49-6,59 (3H, Im-H2, Im-H4, Im-H5), 3,51-2,80 (H, N-CH-) 2,25-1,50 (2H, -CH<sub>2</sub>-).

Die ermittelten Molmassen sind in Tabelle 8 in Abschnitt 3.2.2 aufgeführt.

#### 5.3.2 Alkylierung von Polyvinylimidazol mit Alkylbromiden

Die Alkylierung des Polyvinylimidazols erfolgte analog der Beschreibung des Abschnittes 5.2.2. Die Durchführung wird am Beispiel der Synthese der Verbindung **B2c** aufgezeigt.

Zunächst wurden 188 mg (2 mmol) des Polyvinylimidazols in 15 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst und unter Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 829 mg (4 mmol) 1-Brombutan. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt und tropfenweise in Diethylether gefällt, anschließend filtriert und mit THF und n-Hexane gewaschen. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C für mehrere Stunden. (Ausbeute: 73 – 81 %)

**B2c:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 10,05-9,30 (1H, Im-H2), 8,27-7,52 (2H, Im-H4, Im-H5), 4,93-3,71 (3H, N-CH-, N-CH<sub>2</sub>-), 3,30(2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,85 (2H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,34 (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,95 (3H, -CH<sub>3</sub>).



**B2f:**  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 9,96-9,25 (1H, Im-H2), 8,39-7,40 (2H, Im-H4, Im-H5), 4,97-3,64 (3H, N-CH-, N-CH<sub>2</sub>-), 3,32 (2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,88 (2H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,27 (12H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,87 (3H, -CH<sub>3</sub>).

## 5.4 Synthese von polyionischen Flüssigkeiten über Halogenhexylimidazole

### 5.4.1 Monomersynthese von 1-(6-Chlorhexyl)imidazol und 1-(6-Bromhexyl)imidazol

Die Synthese erfolgte nach Amarasera et.al. [135] und wird nachfolgend am Beispiel der Synthese von 1-(6-Chlorhexyl)imidazol (**C1b**) dargelegt.

Zunächst wurden 5 g (73,4 mmol) Imidazol in einem Schlenkkolben mit Rührfisch und Septum vorgelegt und dreimal evakuiert. Anschließend wurden 25 ml trockenes THF zugegeben. Während dessen wurde in einem zweiten Schlenkkolben 3,5 g (90 mmol) Natriumamid mit einem Rührfisch dreimal evakuiert. Im nächsten Schritt wurde das gelöste Imidazol (unter Stickstoffstrom) zum Natriumamid gegeben und unter Stickstoffstrom 1,5 h gerührt. Danach wurde die Lösung mit einem Eisbad gekühlt, bevor 14,65 g (10,95 ml, 73,4 mmol) 1-Brom-6-chlorhexan zugegeben wurden. Die ersten 3-4 h erfolgte die Reaktion unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 20 h erfolgte der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 100 ml Wasser. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen wurden anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vom Produkt abgetrennt wurde. Das ölige gelbliche Produkt wurde in einer weiteren Stufe mittels Flashchromatographie (n-Hexan/Aceton) aufgereinigt. Die nach der Aufreinigung klare ölige Flüssigkeit wurde im Tiefkühlschrank gelagert. (Ausbeute: 60-67 %)

**C1b:**  $^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,44 (1H, Im-H2), 7,04 (1H, Im-H5), 6,89 (1H, Im-H4), 3,93 (2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3,51 (2H, -CH<sub>2</sub>-Cl), 1,82-1,72 (4H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1,46 (2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,31 (2H, -CH<sub>2</sub>-).

**C1c:**  $^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,44 (1H, Im-H2), 7,03 (1H, Im-H5), 6,88 (1H, Im-H4), 3,92 (2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3,37 (2H, -CH<sub>2</sub>-Cl), 1,86-1,75 (4H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1,46 (2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,30 (2H, -CH<sub>2</sub>-). (Ausbeute: 10 %, Polymerisation während Flashchromatographie)

### 5.4.2 Polymerisation von 1-(6-Chlorhexyl)imidazol und 1-(6-Bromhexyl)imidazol

Die in Abschnitt 5.4.1 hergestellten Verbindungen können in einer Kopf-Schwanz-Reaktion mehrerer Moleküle oligomerisieren bzw. polymerisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Varianten dieser Reaktion untersucht, zum einen die ungesteuerte Polymerisation und zum anderen die gesteuerte Oligomerisierung. Dabei unterscheiden sich die beiden Varianten in der Verwendung bzw. nicht Verwendung eines Stoppers, welcher in der Lage ist, ein Voranschreiten der Reaktion zu unterbinden. Die Zusammensetzung der Polymere ist in Tabelle 12 in Abschnitt 3.2.3.2 zu sehen.

## a) ungesteuerte Reaktion

In dieser Variante wurden 0,5 g (2,68 mmol) 1-(6-Chlorhexyl)imidazol (**C1b**) bzw. 0,5 g (2,16 mmol) 1-(6-Bromhexyl)imidazol (**C1c**) in einem Rundkolben mit Rührfisch gegeben und für 16 h bei 80 °C gerührt.

**C2b1:**  $^1\text{H NMR}$  (HDO)  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 8,78 (1H, Im-H2), 7,49 (2H, Im-H4, Im-H5), 4,19 (4H, N-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-N), 1,88 (4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Nl), 1,36 (4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

**C2c:**  $^1\text{H NMR}$  (HDO)  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 8,62 (1H, Im-H2), 7,53 (2H, Im-H4, Im-H5), 4,22 (4H, N-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-N), 1,91 (4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Nl), 1,39 (4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

## b) gesteuerte Reaktion

Die Steuerung der Anzahl der Wiederholeinheiten wurde durch die Zugabe von Butylimidazol erreicht. Die Vorschrift ist am Beispiel von **C2b3** (10 Wiederholeinheiten) dargelegt.

Zunächst wurde in einem Rundkolben mit Rührfisch 1 g (5,36 mmol) 1-(6-Chlorhexyl)imidazol (**C1b**) und 67 mg (0,536 mmol) 1-Butylimidazol gegeben. Anschließend erfolgte die Reaktion bei 80 °C für 16 h unter stetigem Rühren. Nach dem Abkühlen wurde das feste weiße Reaktionsprodukt mehrmals mit Aceton und Dichlormethan gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

**C2b3:**  $^1\text{H NMR}$  (HDO)  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 8,81 (1H, Im-H2), 7,72 (1H, Im-H2 ES), 7,52 (2H, Im-H4, Im-H5), 7,19 (1H, Im-H5 ES), 7,05 (1H, Im-H4 ES), 4,22 (4H, N-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-N), 4,04 (2H, -CH<sub>2</sub>-Cl ES), 1,91 (4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Nl), 1,80 (2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ES), 1,39 (4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,28 (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ES), 0,95 (3H, -CH<sub>3</sub> ES). (ES = Endgruppensignal)

## 5.5 Synthese von Alkylimidazol

### 5.5.1 Synthese von Hexyl- und Nonylimidazol

Die Synthese von Alkylimidazolen wurde analog der Synthese von Halogenhexylimidazolen im Abschnitt 5.4.1 durchgeführt und ist hier exemplarisch für Nonylimidazol dargelegt.

Zunächst wurden 5 g (73,4 mmol) Imidazol in einem Schlenkkolben mit Rührfisch und Septum vorgelegt und dreimal evakuiert. Anschließend wurden 25 ml trockenes THF zugegeben. Während dessen wurden in einem zweiten Schlenkkolben 3,5 g (90 mmol) Natriumamid mit einem Rührfisch dreimal evakuiert. Im nächsten Schritt wurde das gelöste Imidazol (unter Stickstoffstrom) zum Natriumamid gegeben und unter Stickstoffstrom 1,5 h gerührt. Danach wurde die Lösung mit einem Eisbad gekühlt, bevor 15,2 g (14,03 ml, 73,4 mmol) 1-Bromnonan zugegeben wurden. Die ersten 3-4 h erfolgte die Reaktion unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 20 h erfolgte der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 100 ml Wasser. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen wurden anschließend mit

Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vom Produkt abgetrennt wurde. (Ausbeute: 86-95 %)

**1-Nonylimidazol:**  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,45 (1H, Im-H2), 7,05 (1H, Im-H5), 6,89 (1H, Im-H4), 3,91 (2H, N-CH<sub>2</sub>-), 1,77 (2H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,26 (12H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,88 (3H, -CH<sub>3</sub>).

**1-Hexylimidazol:**  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7,45 (1H, Im-H2), 7,05 (1H, Im-H5), 6,89 (1H, Im-H4), 3,92 (2H, N-CH<sub>2</sub>-), 1,77 (2H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,29 (12H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,88 (3H, -CH<sub>3</sub>).

## 5.6 Umsetzung von Brombutylrubber mit Imidazolverbindungen

Die Umsetzungen von Brombutylkautschuk mit Imidazolverbindungen wurden zum größten Teil durch Vormischen in einem Laborkneteter und anschließender Formpressung bei hohen Temperaturen durchgeführt. Jedoch erfolgten einige Umsetzungen auch in Lösung, deren Durchführung im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

### 5.6.1 Reaktion der Alkylimidazole mit Brombutylkautschuk in Lösung

Die Durchführung erfolgte nach Parent et. al.[115]. Zunächst wurden 50 g BIIR (6,94 mmol bromierte Isopreneinheiten) in 500 ml Toluol bei 100°C gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 4,31 g (34,69 mmol) 1-Butylimidazol. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde das Produkt in Aceton gefällt und mehrere Tage im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet. Laut NMR wurden mit dieser Methode alle bromierten Isopreneinheiten mit 1-Butylimidazol umgesetzt.

Neben 1-Butylimidazol, wurden auch Methylimidazol, 1-Hexylimidazol und 1-Nonylimidazol für die Umsetzungen in Lösung verwendet. Dabei wurden abhängig vom gewünschten Umsetzungsgrad jeweils unterschiedliche Mengen verwendet.

Die hergestellten Mischungen wurden für die weitere Charakterisierung mit der Heißpresse FONTIJNE HOLLAND TABLE PRESS Mod.: TP 1000 (siehe Abbildung 94) in Form gepresst (mit den Ausmaßen (LxBxH) 80x80x2 mm bzw. 120x80x2 mm).

### 5.6.2 Mischungen von Brombutylkautschuk mit Alkylimidazolen und polyionischen Flüssigkeiten am Laborkneteter

Die Mehrzahl der Mischungen wurde lösungsmittelfrei hergestellt. Dies geschah unter Verwendung eines Laborkneteters (Thermo HAAKE Rheocord PolyLab 300p System, siehe Abbildung 93). Dabei erfolgte nur eine Zumischung der Komponenten in Brombutylkautschuk, ohne mögliche Reaktionen.



Abbildung 93: Laborkneter „Thermo Haake Rheocord PolyLab 300p System“ zur Lösungsmittelfreierherstellung von Mischungen mit Brombutylkautschuk (BIIR).

Die Durchführung der Mischungen wird hier am Beispiel von BIIR\_ButImd\_7 gezeigt. Die allgemeinen Parameter, die für alle Mischungen gleich gehalten wurden, sind in Tabelle 19 zu sehen. Zunächst wurden 50 g Brombutylkautschuk in kleine ca. 1-2 cm große Stücke geschnitten. Nach Erreichen der Mischtemperatur wurden alle Stücke, bis auf sechs, in den Laborkneter gegeben und 2 min lang geknetet. Danach erfolgte die Zugabe von 1,5 ml (1,42 g, 11,41 mmol) 1-Butylimidazol, welche in drei Schritten zu je 0,5 ml getätigt wurde. Dabei wurde das Drehmoment beobachtet und die Zugabe der nächsten Portion erfolgte erst nach der Einstellung eines konstanten Drehmoments. Nach jedem Schritt wurden außerdem zwei Stücke des übriggebliebenen Brombutylkautschuks zugegeben. Nach Beendigung der Mischung wurde der Brombutylkautschuk entnommen und bis zur weiteren Verarbeitung gelagert.

Zumischung	Zumischung [mmol/50 g BIIR]	molares Verhältnis zum Br-Gehalt des BIIR
<b>PIF der A-Serie, B-Serie</b>	5 wt%	-
<b>MI</b> <sup>1)</sup>	11,4	1,5:1
<b>BI</b> <sup>2)</sup>	7,6/11,4/30,5	1:1/1,5:1/4:1
<b>HI</b> <sup>3)</sup>	11,4	1,5:1
<b>NI</b> <sup>4)</sup>	1,3/4,6/5,0/11,4	0,2:1/0,5:1/0,75:1/1,5:1
<b>C1b</b>	7,6/ 11,4	1:1/1,5:1
<b>C1c</b>	11,4	1,5:1

<sup>1)</sup> Methylimidazol; <sup>2)</sup> 1-Butylimidazol; <sup>3)</sup> 1-Hexylimidazol; <sup>4)</sup> 1-Nonylimidazol

In Tabelle 20 sind die Zusammensetzungen der verschiedenen Einmischungen noch einmal dargelegt. Die Polymere und polyionischen Flüssigkeiten (PIF) der A- und B-Serie wurden zu 5 wt% in den BIIR eingemischt. Die Zumischung der niedermolekularen Imidazolspezies (MI, BI, HI und NI) erfolgten unter anderem im 1,5 fachen molaren Überschuss zu den vorhandenen bromierten Isopreneinheiten im BIIR. Die Monomere der C-Serie wurden entweder äquimolar (**C1b**) oder im 1,5fachen molaren Überschuss (**C1b**, **C1c**) zu den vorhandenen bromierten Isopreneinheiten im BIIR eingemischt.

Tabelle 19: Allgemeine Parameter für die Herstellung der Mischungen.

Temperatur	Drehzahl	Mischzeit
40 °C	60 min <sup>-1</sup>	10-15 min

Tabelle 20: Zusammensetzung der Mischungen mit Brombutylkautschuk.

### 5.6.3 Reaktion mit Brombutylkautschuk durch Formpressen der Vormischungen

Die unter Abschnitt 5.6.2 hergestellten Vormischungen wurden in einem zweiten Schritt in Form gepresst. Dafür wurden die Kautschukmischungen in der Heißpresse (FONTIJNE HOLLAND TABLE PRESS Mod.: TP 1000, siehe Abbildung 94) bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten zu Platten mit definierten Ausmaßen für die anschließende Charakterisierung gepresst. Das Pressen bei hohen Temperaturen diene zusätzlich dafür, eine Reaktion zwischen dem Brombutylkautschuk und den Zusätzen zu forcieren. Für die Herstellung der Presslinge wurden zwei verschiedenen Formwerkzeuge, mit den Ausmaßen (LxBxH) 80x80x2 mm und 120x80x2 mm, verwendet.



Abbildung 94: Heißpresse FONTIJNE HOLLAND TABLE PRESS Mod.: TP 1000

In Tabelle 21 sind die Bedingungen des Formpressens für die verschiedenen Kautschukmischungen dargelegt. Nach dem Pressen wurden die Probekörper aus der Form entnommen und für die weitere Charakterisierung gelagert.

Tabelle 21: Pressbedingungen der verschiedenen Kautschukmischungen

Programm	Kraft [kN]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
P1	150	100	60
P2	150	140	120
P3	150	140	240

### 5.6.4 Durchführung der Experimente zur Selbstheilung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Selbstheilung wurden nach 2 unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Die Methode 1 wurde dabei nur für die Untersuchungen des Konzepts 1

verwendet, wohingegen die nach Methode 2 dargestellte Durchführung für die Untersuchung der Selbstheilung in den Konzepten 2 und 3 herangezogen wurde.

### *Methode 1*

Dafür wurden aus den gepressten Proben Prüfkörper der Norm DIN 53504 S2 und DIN 53504 S3 gestanzt und anschließend mit einer Schere zerteilt. Die Schnittflächen wurden unmittelbar nach dem trennen wieder aneinandergefügt und leicht angedrückt. Im Anschluss erfolgte eine Lagerung von 16 h bei 70 °C und anschließend, bis zur Durchführung der Zugversuche, 7 Tage bei Raumtemperatur.

### *Methode 2*

Im Laufe der Promotion wurde zusammen mit meinem Kollegen S. Stein eine Probenschneidevorrichtung in Zusammenarbeit mit der Abteilung Geräteentwicklung und Konstruktion, sowie der Werkstatt des Leibniz-instituts für Polymerforschung entwickelt. In Abbildung 95 ist diese Vorrichtung dargestellt. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich drei Probekörper nach DIN 53504 S2 gleichzeitig unter reproduzierbaren Bedingungen zu prüfen. Dafür werden die Prüfkörper in die ausgefrästen Bereiche gelegt und mit einem Deckel bedeckt. Durch den ausgesparten Bereich in der Mitte der Vorrichtung ist es nun möglich, unter Verwendung einer Schneideunterlage, die Proben mit einer Rasierklinge zu durchtrennen. Mittels einer Stellschraube wurden die durchtrennten Flächen zuerst auseinander gefahren und anschließend mit einer Kompression von 0,1 mm wieder zusammengefahren. Die Proben wurden anschließend für 16 h bei 70 °C getempert und aus der Probenschneidevorrichtung entnommen. Nach einer Lagerung für 7 Tage bei Raumtemperatur erfolgte die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften.

Zur Auswertung der Experimente wurden die Kennwerte der geheilten Zugstäbe mit denen der unbehandelten Zugstäbe verglichen.

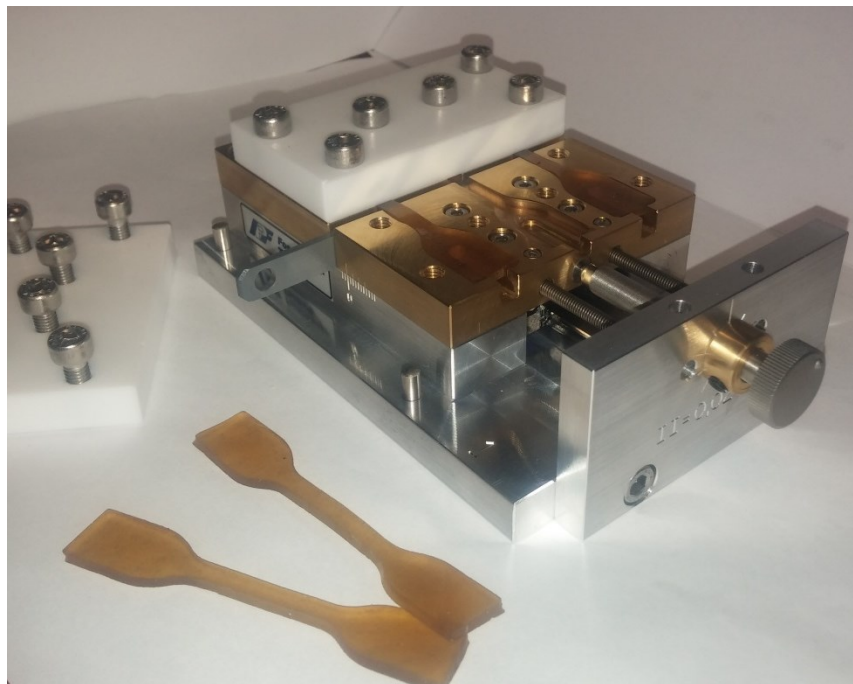


Abbildung 95: Probenschneidevorrichtung für die Selbstheilungsexperimente nach Methode 2.

### 5.6.5 Kovalente Vernetzung des Brombutylkautschuks mit Schwefel

Für die kovalente Vernetzung des BIIR wurde ein System mit Schwefelvernetzung verwendet. Diese Probe wurde für den Vergleich mit den verschiedenen Modifizierungen im Rahmen dieser Arbeit herangezogen. Der schwefelvernetzte BIIR wurde von A. Sallat im Rahmen seiner Masterarbeit bereitgestellt. Die für die Vernetzung verwendete Zusammensetzung ist in Tabelle 22 dargestellt und entspricht einem konventionellen Rezept für die Schwefelvernetzung des BIIR. [15]

Die Bestandteile wurden im Laborknetzer gemischt, auf der Walze homogenisiert und anschließend bei 160 °C für 30 min bei 150 kN zu 0,2 mm dicken Proben gepresst. An den gepressten Proben erfolgte dann die mechanische Charakterisierung mittels DMA und Zug-Dehnungsexperimenten.

**Tabelle 22:** Rezept für die Schwefelvernetzung des BIIR. (phr = parts per hundred parts rubber)

Bestandteile	phr
BIIR	100
Zinkoxid (ZnO)	3,0
Stearinsäure	1,0
2-Mercaptobenzothiazol (MBT)	1,0
Magnesiumoxid (MgO)	0,5
Schwefel	0,5

## 5.7 Analytische Messmethoden und Parameter

### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR):

Für die Untersuchung der Proben wurde die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (500,13 MHz) angewendet. Dafür wurde das Gerät DRX 500, der Firma Bruker verwendet. Als Lösungsmittel dienten  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{D}_2\text{O}$  mit der jeweiligen Verschiebung im Spektrum von 2,5 ppm [151], 7,27 ppm [152] und 4,75 ppm [152].

Untersucht wurden die synthetisierten niedermolekularen Verbindungen, die Polymere sowie für die Bestimmung des Pflöpfungsgrades der physikalisch vernetzten Blends nach Konzept 2 und 3.

### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die Untersuchung der Proben wurde auf die ATR-Technik („abgeschwächte Totalreflektion“, engl.: Attenuated Total Reflectance) zurückgegriffen, da sie für feste Substanzen geeignet ist, ohne dass diese vorbehandelt werden müssen (Herstellung eines KBr-Presslings). Für die Messung wurde das Gerät Tensor 27, der Firma Bruker verwendet. Die Proben wurden in einem Spektralbereich von 4000 bis 600  $\text{cm}^{-1}$  direkt (ohne Vorbehandlung) gemessen.



Die Methode wurde für den Nachweis der Umsetzung der Polymere der A-Serie mit Aminoverbindungen (1-Hexylamin und 1-(3-Aminopropyl)imidazol) herangezogen.

#### Thermogravimetrische Untersuchung (TGA)

Die Proben wurden mit dem Gerät TGA Q 5000 der Firma TA Instruments untersucht. Dafür wurden sie unter Stickstoff mit einer Heizrate von 10 K/min auf 800°C erhitzt. Die Untersuchungen mit abweichenden Heiz- und Kühlraten erfolgten zur Charakterisierung der Polymerisation und des Kristallisationsverhaltens der Verbindungen der C-Serie.

Die Untersuchung des thermischen Abbaus erfolgte für alle synthetisierten Polymere nach dieser Methode.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Proben wurden mit dem Gerät DSC Q 1000, der Firma TA Instruments untersucht. Dabei wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre einmal von -80 bis 180°C mit 10 K/min aufgeheizt, anschließend mit 10 K/min abgekühlt und danach ein weiteres Mal erhitzt.

#### Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die SEC wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Bestimmung der Molmassen der Ausgangsverbindungen der B-Serie verwendet. Die SEC-Untersuchungen wurden sowohl ohne, als auch mit Standard durchgeführt. Als Detektoren kamen ein Lichtstreuendetektor (LS-Detektor) und ein Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) zum Einsatz. Die Parameter zu den Untersuchungen sind in Tabelle 23 dargelegt.

**Tabelle 23: Parameter der SEC-Untersuchungen.**

<b>Instrument</b>	<b>HPLC-Pumpe, Serie 1200 von Agilent</b>	<b>HPLC-Pumpe, Serie 1100 von Agilent mit RI-Detektor</b>
<b>Eluent</b>	N,N-Dimethylacetamid mit 3 g/l Lithiumchlorid	N,N-Dimethylacetamid, 2 % (V/V) Wasser, 3 g/l Lithiumchlorid
<b>Säule</b>	PolarGel-M –Trennsäule, 300x7,5 mm von Agilent Technologies	Zorbax PSM Trimodal-S – Trennsäulen, 250x6,2 mm, Kieselgel silanisiert
<b>Strömungsgeschwindigkeit</b>	1 ml/min	0,5 ml/min
<b>Standard</b>	-	Poly(2-vinylpyridin)
<b>Detektor</b>	- RI – Detektor K2301 von Fa. KNAUER - MiniDAWN- LS -Detektor von Wyatt Technology	Ri-Detektor



### Rheologie

Rheologische Untersuchungen der Kautschukmischungen wurden am dynamischen Vulkameter Scarabaeus SIS-V50 durchgeführt. Dieser ermöglicht sowohl isotherme, als auch anisotherme Messungen bei variabler Frequenz und Amplitude.

Die Vulkametrie ist die gebräuchlichste und schnellste Prüfmethode zur Messung des Vernetzungsverlaufes. Dabei wird das Verhalten vernetzbarer Mischungen aus Polymer und Zuschlägen bei der Vulkanisation gemessen. Hier wird das Material in einer beheizbaren Probenkammer unter Druck oszillierend verformt. Als Antwort wird das viskose oder elastische Drehmoment in Abhängigkeit der Zeit erhalten.[153]

Für diese Untersuchungen wurden ca. 5 g der Kautschukmischungen im Vulkameter unter thermischer und mechanischer Beanspruchung charakterisiert. Die Charakterisierung erfolgte bei einer Frequenz von 1,67 Hz mit einer Amplitude von 0,5 ° isotherm bei 100, 120, 140, 160 und 170 °C. Die Rheologie wurde hauptsächlich für die Mischungen nach Konzept 1 angewendet.

### Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die viskoelastischen Eigenschaften der Kautschukmischungen wurden mit einem dynamisch mechanischen thermischen Spektrometers (Eplexor 200N) der Firma GABO QUALIMETER untersucht. Dafür wurde aus den zu Platten gepressten Proben (siehe Abschnitt 5.6.1 und 5.6.3) Prüfkörper mit den Abmessungen 35x10x2 mm gestanzt. Nachdem die Prüfkörper in eine Temperierkammer eingespannt wurden (Einspannlänge: 5 mm), wurden sie im Modus Temperatursweep zwischen -80 °C und 140 °C mit einer Heizrate von 2 Kmin<sup>-1</sup> bei einer Frequenz von 10 Hz untersucht.

Die aus der Analyse erhaltenen Werte des Schub- und Speichermoduls sowie des  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der Temperatur wurden anschließend ausgewertet. Aus diesen Daten lassen sich Aussagen zum Glasübergang und Übergänge anderer Molekülbewegungen treffen. [154]

### Zug-Dehnungs-Versuche

Die Zugversuche wurden an der Prüfmaschine Zwick 1456 nach der Prüfnorm DIN 53504/S2/200 durchgeführt. Dafür wurden aus den gepressten Elastomerproben Prüfkörper, sogenannte Schulterstäbe, der Norm DIN 53504 S2 und DIN 53504 S3 gestanzt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 200 mm/min. Alle weiteren Parameter sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Für die Selbstheilungsexperimente wurden die ausgestanzten Prüfkörper vorher zerschnitten, zusammengeführt und im Anschluss der thermischen Behandlung (siehe Abschnitt 5.6.4) nach der gleichen Prüfnorm getestet.

Tabelle 24: Kennwerte der Zug-Dehnungsexperimente nach DIN 53504/S2/200.

Kennwert	Dimension
Vorkraft	0,1 bzw 0,05 N
Einspannlänge	20 bzw. 25 mm
Parallele Probenlänge	25 mm
Messlänge Standardweg	10 mm
Prüfgeschwindigkeit	200 mm/min

### MALDI-TOF

Die Methode wurde zum Nachweis einer gerichteten Polymerisation der Halogenalkylimidazole (siehe Abschnitt 5.4) im Rahmen der Arbeiten zu Konzept 2 verwendet. Die Experimente wurden am Autoflex Speed TOF/TOF System der Firma Brucker Daltonics GmbH durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Linear Modus und positiver Polarität mit einem gepulsten Smartbeamlaser. Die Ionenbeschleunigungsspannung betrug 20 kV. Als Matrixsubstanz wurde DHB (2,5-dihydroxybenzoic acid) verwendet. Für die Probenvorbereitung erfolgte eine Mischung der zu untersuchenden Proben mit der Matrixsubstanz in wässriger Lösung.

### Bestimmung der Vernetzungsdichte

Zur Bestimmung der Vernetzungsdichte wurde Quellungsexperimente an den kovalent vernetzten BIIR-Proben nach Konzept 1 durchgeführt. Die Quellung erfolgte in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln (Toluol und Chloroform). Dafür wurden definierte Mengen an Probe in die Lösungsmittel gegeben und für 48 h bei Raumtemperatur belassen. Die gequollenen Proben wurden von außen vom Lösungsmittel befreit und gewogen. Anschließend wurde Quellungsgrad nach Gleichung 3 bestimmt, wobei  $W_1$  die Masse vor und  $W_2$  die Masse nach der Quellung beschreibt.

$$Q_{eq} = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

**Gleichung 3: Berechnung des Quellungsgrades ( $Q_{eq}$ ) aus der Masse vor ( $W_1$ ) und nach ( $W_2$ ) der Quellung. [142]**

Die Berechnung der Vernetzungsdichte ( $n$ ) erfolgte nach der Flory-Rehner-Gleichung [141] (siehe Gleichung 4), wobei  $V_r$  die Volumenfraktion des Polymers im gequollenen Zustand ( $1/Q_{eq}$ ),  $V_s$  das molare Volumen des Lösungsmittels (106,4 ml/mol für Toluol und 80,7 ml/mol für Chloroform bei Raumtemperatur [155]) und  $\chi$  der Wechselwirkungsparameter (0,39 für Toluol; 0,36 für Chloroform) zwischen Polymer und Lösungsmittel darstellt. [142]

$$n = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r]}{V_s \cdot (V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2})}$$

**Gleichung 4: Berechnung der Vernetzungsdichte nach Flory-Rehner. [141]**

Der Wechselwirkungsparameter wurde mit Hilfe der Bristow-Watson-Gleichung berechnet (siehe Gleichung 5).[156]  $\beta_1$  ist die Gitterkonstante (typischerweise 0,34) [142],  $V_s$  das molare Volumen des Lösungsmittels,  $R$  ist die universelle Gaskonstante,  $T$  ist die absolute Temperatur (298 K) und  $\delta_s$  sowie  $\delta_p$  sind die Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels  $(8,82 \text{ (cal/cc)}^{1/2})$  für Toluol und  $8,65 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$  für Chloroform) [155] und des BIIR  $(7,8 \text{ (cal/cc)}^{1/2})$ . [142][157]

$$\chi = \beta_1 + \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2$$

Gleichung 5: Berechnung des Wechselwirkungsparameters nach Bristow-Watson. [156]



## Verzeichnisse

### Abbildungen:

Abbildung 1: Selbstheilung bei Raumtemperatur bei den von Leibler et al. synthetisierten supramolekularen Verbindungen über Wasserstoffbrückenbindungen. [8] .....	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung der drei Konzepte zur ionischen Modifizierung von Brombutylkautschuk. (Rot: BIIR; Blau: Polyionische Flüssigkeit; blaue/rote Punkte: Ionische Gruppen) .....	3
Abbildung 3: Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit anvisierten polyionischen Flüssigkeiten. A-Serie basierend auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid), B-Serien basierend auf Poylvinylimidazol, C-Serie basierend auf 1-Halogenalkylimidazol. ....	4
Abbildung 4: Entwicklung der Zahl der Veröffentlichungen zu dem Konzept: „self-healing materials“ seit 2000 (links) und Darstellung der Gesamtzahl der Veröffentlichungen der Konzepte „self-healing Polymers“, „self-healing metals“, „self-healing concrete“ und „self-healing ceramics“ bis 2016 (rechts). [Quelle: SciFinder vom 13.05.2016] .....	6
Abbildung 5: Prinzip der Selbstheilung in kapselbasierten Systemen. Der Riss wird durch die katalysierte Polymerisation des durch die Beschädigung der Kapsel austretenden Heilungsreagenzes geschlossen. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [23], copyright (2000). ....	8
Abbildung 6: Vaskuläres Selbstheilungssystem. Die Polymermatrix ist mit netzwerkartigen Kapillaren durchzogen, in welcher sich das Heilungsreagenz befindet. Bei Beschädigung fließt es in den Riss und polymerisiert. [24] .....	9
Abbildung 7: Schaden im Polymer mit intrinsischem System. Die farbigen Markierungen zeigen Funktionalitäten im Polymer an, welche in der Lage sind miteinander zu interagieren und damit einen Selbstheilungsprozess auslösen.[24] .....	10
Abbildung 8: links: Selbstheilungsmechanismus unter Ausbildung von Boronsäureestern, rechts: Zug-Dehnungskurve der unbehandelten und geheilten Probe (RT, 3 Tage, 85 % Luftfeuchtigkeit). Reprinted with permission from [36]. Copyright (2015) American Chemical Society. ....	12
Abbildung 9: Ergebnisse der Selbstheilungsexperimente mittels Schertests für unterschiedliche Heilungszeiten (a) und für mehrmalige Heilung (b). Reproduced from [38] with permission of The Royal Society of Chemistry.....	13
Abbildung 10: Effekt des mehrmaligen Aufarbeitens des Materials. Reproduced from [38] with permission of The Royal Society of Chemistry. ....	13
Abbildung 11: Strategien zur Synthese supramolekularer Verbindungen. a) Polymerstrang mit sich selbst komplementären Endgruppen, b) niedermolekulare Verbindungen bilden über Vernetzungen ein Netzwerk, c) Vernetzung der Polymerketten über funktionelle Gruppen in den Seitenketten.[27] ....	14
Abbildung 12: Wahl der komplementären wasserstoffbrückengebundenen molekularen Erkennungseinheiten.[39] .....	14
Abbildung 13: PEB mit OH-Endgruppen (links), PEB funktionalisiert mit wasserstoffbrückenbildenden Einheiten (rechts).[40] .....	15
Abbildung 14: System von Leibler et al. zur Synthese von supramolekularen selbstheilenden elastischen Materialien, die über Funktionalisierung von Fettsäuren hergestellt wurden. Zunächst erfolgte eine Reaktion mit Diethylentriamin und anschließend die Umsetzung mit Harnstoff. Die resultierenden Verbindungen können anschließend über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt werden. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [7], copyright (2008). ....	15

Abbildung 15: Spannungs-Dehnungskurven der originalen (links) und für unterschiedliche Zeiten bei Raumtemperatur geheilten Probe nach Leibler et al.. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] [7], copyright (2008). .....	16
Abbildung 16: Zug-Dehnungskurven Original und geheilt für CTA I (C) und einem 2:1 Blend aus CTA I und CTA II (D). [43] .....	17
Abbildung 17: links: Schema eines ionischen Aggregats (Multiplett) in einem Poly(Styren-co-Natrium-Methacrylat)-Ionomer und eingekreiste Region mit gehinderter Polymerbeweglichkeit. Reprinted with permission from [49]. Copyright (1990) American Chemical Society. rechts: Clusterbildung durch Überlagerung von Multipletts mit zunehmender Ionenkonzentration (a bis c). [48] .....	18
Abbildung 18: Ergebnisse der Untersuchungen von Kalista et al. bei Beschuss der Materialien mit Projektilen. Bei Temperaturen größer $T_m$ ist keine Heilung des Materials zu erkennen, wobei bei Raumtemperatur eine Heilung auftritt.[17] .....	19
Abbildung 19: Verhalten der ionischen Vernetzung bei Temperaturerhöhung. Ionische Wechselwirkung geht bei erhöhten Temperaturen wieder verloren, aber bildet sich bei Raumtemperatur wieder aus. [55] .....	19
Abbildung 20: links: Verwendete Diammonium- und Dicarboxylate-Einheiten für die Synthese von supramolekularen ionischen Polymeren; rechts: Untersuchung der Selbstheilung mit Kratztests.[56]	20
Abbildung 21: Korrelation des rheologischen Verhaltens und der makroskopischen Kratzheilung der nach Hohlbein et al. untersuchten Ionomere, basierend auf Butylacrylaten, mit unterschiedlichen Gegenionen und bei verschiedenen Temperaturen. [57] .....	20
Abbildung 22: Untersuchungsergebnisse der mit magnetischen Nanopartikeln modifizierten Ionomere, basierend auf Butylacrylaten, nach Hohlbein et al.; links: makroskopische Selbstheilung an zerschnittenen Proben; rechts: Zug-Dehnungskurven unbehandelter und geheilter Proben. Reprinted from [58] Copyright (2015), with permission from Elsevier. ....	21
Abbildung 23: Heilungsraten der NBR/PEI-Blends nach Mülhaupt et al. berechnet aus den Zugspannungen der Zug-Dehnungsexperimente von geheilten und unbehandelten Proben.[60] .....	22
Abbildung 24: Zug-Dehnungskurven der nach Wang et al. funktionalisierten Polybutadiene mit 0 % (a), 2 % (b) und 6 % (c) Vernetzer, unbehandelt und geheilt nach unterschiedlichen Heilungszeiten bei Raumtemperatur. Reproduced from [61] with permission of The Royal Society of Chemistry. ....	23
Abbildung 25: Konzept eines doppelvernetzten Netzwerkes mit supramolekularer und kovalenter Vernetzung. [62] .....	24
Abbildung 26: Makroskopische Selbstheilung der, nach dem in Abbildung 25 vorgestellten Konzept, synthetisierten Materialien bei Raumtemperatur. [62] .....	24
Abbildung 27: Häufigste Kationen und Anionen für die Bildung von ionischen Flüssigkeiten. Reprinted from [63] Copyright (2011), with permission from Elsevier. ....	25
Abbildung 28: Überblick der infrage kommenden Monomere für die Synthese von polyionischen Flüssigkeiten. Reprinted from [70] Copyright (2011), with permission from Elsevier. ....	26
Abbildung 29: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von BIIR: (a) kommerzielles BIIR (wie erhalten, LANXESS BB2030); (b) mit Zinkstearat isomerisierter BIIR (in Lösung). Reprinted with permission from [109]. Copyright (2010) American Chemical Society. ....	31
Abbildung 30: Tieffeldregion der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von PMN-g-BIM (oben) und IIR-g-BIM (unten) in $\text{CDCl}_3$ . [116] .	34
Abbildung 31: Schematische Darstellung der drei Konzepte zur ionischen Modifizierung von Brombutylkautschuk. (Rot: BIIR; Blau: Polyionische Flüssigkeit; blaue/rote Punkte: Ionische Gruppen) .....	35
Abbildung 32: Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten polyionischen Flüssigkeiten. A-Serie basierend auf Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid), B-Serie basierend auf Polvinylimidazol, C-Serie basierend auf 1-Halogenhexylimidazol. ....	36

Abbildung 33: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Brombutylkautschuk X2 von LANXESS® ohne Vorbehandlung in $\text{CDCl}_3$ .....	38
Abbildung 34: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von thermisch behandelten BIIR in $\text{CDCl}_3$ .....	39
Abbildung 35: Ergebnis der TGA Untersuchung von BIIR.....	40
Abbildung 36: DSC-Kurve BIIR aufgenommen mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min.....	40
Abbildung 37: Elastisches Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit aus den Isothermen rheologischen Untersuchungen.....	41
Abbildung 38: Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur für BIIR aus der DMA Untersuchung.....	42
Abbildung 39: Verlustfaktor ( $\tan \Delta$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für BIIR aus der DMA Untersuchung.....	42
Abbildung 40: Ergebnisse der Zugversuche an standardisierten S2- Probekörper aus gepresstem BIIR.....	42
Abbildung 41: FTIR-Spektrum von Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) (A1) und nach der vollständigen Umsetzung mit 1-(3-Aminopropyl)imidazol (A2).....	45
Abbildung 42: $^1\text{H}$ -NMR Spektren mit Zuordnung der Polymere A2c und A3f.....	46
Abbildung 43: Verwendete Anionen für die Untersuchung des Einflusses dieser auf die Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeiten.....	52
Abbildung 44: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Polymere B1 und B2b aufgenommen in DMSO. (x – Wasser; z – Aceton).....	56
Abbildung 45: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen C1b und C1c nach der Aufreinigung durch Flash-Chromatographie.....	60
Abbildung 46: Verbindung C1c vor (a) und nach (b) der Lagerung bei $-20^\circ\text{C}$ für 24h.....	60
Abbildung 47: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der polyionischen Flüssigkeiten C2a, C2b4 und C3a, aufgenommen in $\text{D}_2\text{O}$ .....	62
Abbildung 48: Aufheizung der Probe C1b mit 1 K/min zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Probe.....	63
Abbildung 49: DSC-Kurven des 1. und 2. Aufheizens von C1b zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens. Rot: vorheriges Tempern bei $45^\circ\text{C}$ für 60 min.....	63
Abbildung 50: Vergleich der DSC Kurven von C2b1 beim Aufheizen bis $150^\circ\text{C}$ (gestrichelte Linie) und bis $250^\circ\text{C}$ (durchgezogenen Linie).....	65
Abbildung 51: Aufheizkurven (a) und Abkühlkurven (b) aus den DSC-Untersuchungen der Probe C2b3 zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens.....	66
Abbildung 52: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der Probe C2a. (A) Aufheizung bis $225^\circ\text{C}$ . (B) wiederholtes Aufheizen der Probe: 1. Aufheizen bis $80^\circ\text{C}$ (a), 2. Aufheizen bis $150^\circ\text{C}$ (b), 3. Aufheizen bis $195^\circ\text{C}$ (c), 4. Aufheizen bis $225^\circ\text{C}$ und 5. Aufheizen bis $225^\circ\text{C}$ .....	66
Abbildung 53: MALDI-TOF Spektrum von C2b4 mit DHB als Matrixsubstanz.....	67
Abbildung 54: MALDI-TOF Spektrum von C2a.....	67
Abbildung 55: Mögliche Wiederholeinheiten mit der detektierten Peakdifferenz von 152,1 Da.....	68
Abbildung 56: Schematische Darstellung der Einmischung von polyionischen Flüssigkeiten nach Konzept 1. Blau: polyionische Flüssigkeit, Rot: BIIR.....	72
Abbildung 57: Untersuchung der Mischungen nach Konzept 1 mit dem Vulkameter bei $170^\circ\text{C}$ .....	72
Abbildung 58: Thermisches Verhalten der Mischungen BIIR, R-A2c-P3, R A3h P3 und R-B2e-P3 (2. Aufheizkurve) ..	75
Abbildung 59: Speicher- ( $E'$ ) und Verlustmodul ( $E''$ ) von BIIR mit Zumischungen verschiedener Polymere der A- und B-Serie. links: über den gesamten Temperaturbereich; rechts: im Plateaubereich $T > 80^\circ\text{C}$ .....	76
Abbildung 60: Verlustfaktor von BIIR mit Zumischungen verschiedener Polymere der A- und B-Serie.....	77
Abbildung 61: Zug-Dehnungskurven verschiedener Mischungen von BIIR mit PIF.....	78
Abbildung 62: Schematische Darstellung der Kaltverfestigung durch Ausbildung größerer Cluster mit abnehmenden Querschnitt während des Zugversuches.[143].....	79

Abbildung 63: Maximale Dehnung und maximale Zugspannung bei Bruch verschiedener Mischungen aus den Zugversuchen. (Mittelwert aus jeweils drei Messungen).....	80
Abbildung 64: Gegenüberstellung der maximalen Dehnung bei Bruch für verschiedene Mischungen aus den Zuguntersuchungen für unbehandelte und geheilte Proben. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Dehnung angegeben.....	81
Abbildung 65: Gegenüberstellung der maximalen Zugspannung bei Bruch für verschiedene Mischungen aus den Zuguntersuchungen für unbehandelte und geheilte Proben. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Zugspannung angegeben.....	82
Abbildung 66: Schematische Darstellung von Konzept 2. PIF (Blau) BIIR (Rot).....	85
Abbildung 67: Ausschnitt des 1H-NMR-Spektrums mit Zuordnung der relevanten Signale der Mischung R-C1b-3-P1. ....	88
Abbildung 68: DSC-Kurve des ersten Aufheizens für verschiedene Mischungen. ....	92
Abbildung 69: Speicher- und Verlustmodul über die Temperatur für BIIR, schwefelvernetzten BIIR und Mischungen von BIIR mit C1b bzw. C1c. links: über den gesamten Temperaturbereich; rechts: im Plateaubereich $T > 80\text{ °C}$ .....	93
Abbildung 70: Verlustfaktor über die Temperatur für BIIR, schwefelvernetzten BIIR und Mischungen von BIIR mit C1b bzw. C1c.....	94
Abbildung 71: Verlauf der Zug-Dehnungskurven der untersuchten Mischungen aus Konzept 2 sowie für BIIR und schwefelvernetzten BIIR. ....	95
Abbildung 72: Schematische Darstellung des Abgleitens einzelner ionischer Gruppen von einem Cluster zum nächsten. ....	95
Abbildung 73: Maximale Zugspannung und Dehnung der untersuchten Proben aus dem Mittelwert von drei bis fünf Zugversuchen. ....	96
Abbildung 74: Maximale Zugspannung der Proben R-C1b-1-P1, R-C1b-2-P1 und R-C1b-3-P1 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen für unterschiedliche Zustände: (U) unbehandelt, (L) nach 2 Monate Lagerung und (LFP) nach dem Umfällen der gelagerten Proben.....	97
Abbildung 75: Maximale Zugspannung bei Bruch und Heilungsrate der Proben BIIR, R-C1b-2-P1 und R-C1c-P3 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen. ....	98
Abbildung 76: Maximale Dehnung bei Bruch und Heilungsrate für die Proben BIIR, R-C1b-2-P1 und R-C1c-P3 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen. ....	99
Abbildung 77: Schematische Darstellung des Prinzips von Konzept 3. BIIR (Rot), PIF (Blau).....	101
Abbildung 78: Ausschnitt der 1H-NMR-Spektren für BIIR, R-BI-1-P1 und R-BI-2-P1 mit Zuordnung der relevanten Signale zu den Strukturelementen. ....	102
Abbildung 79: 1. Aufheizkurve aus den thermischen Untersuchungen der ionisch modifizierten BIIR-Proben mittels DSC.....	104
Abbildung 80: Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	105
Abbildung 81: Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur.....	106
Abbildung 82: Bruchspannung und Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Pfropfungsgrad am Beispiel des mit 1-Nonylimidazol modifizierten BIIR. ....	107
Abbildung 83: Bruchspannung und Bruchdehnung der ionisch modifizierten BIIR-Proben. ....	108
Abbildung 84: Bruchspannungen der nach Konzept 3 hergestellten ionisch modifizierten Proben sowohl mit, als auch ohne PIF. ....	110
Abbildung 85: Bruchspannung und Bruchdehnung von R-BI-3-P2 unbehandelt und bei unterschiedlichen Temperaturen geheilt.....	111



Abbildung 86: Bruchspannung der Mischungen nach Konzept 3 für unbehandelte und geheilte Zugproben mit Angabe der Heilungsrate. ....	112
Abbildung 87: Bruchdehnung der Mischungen nach Konzept 3 für unbehandelte und geheilte Zugproben mit Angabe der Heilungsrate. ....	113
Abbildung 88: Vergleich der Bruchspannung und Bruchdehnung ausgewählter Proben aus den Konzepten 1-3. ....	117
Abbildung 89: Bruchspannungen unbehandelter und geheimer Proben aus den drei Konzepten. Zusätzlich sind noch die Materialien von Binder et al. [43], Leibler et al. [147] und Mülhaupt et al. [60] dargestellt. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Spannung angegeben. ....	118
Abbildung 90: Bruchdehnungen unbehandelter und geheimer Proben nach den drei Konzepten. Zusätzlich sind noch die Materialien von Binder et al. [43], Leibler et al. [147] und Mülhaupt et al. [60] dargestellt. In Blau ist die Heilungsrate bezüglich der Spannung angegeben. ....	119
Abbildung 91: Prinzip der Selbstheilung über die reversible Vernetzung über ionische Cluster am Beispiel von Konzept 1. Rot: BIIR, Blau: PIF .....	122
Abbildung 92: Abbildung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Salze für den Anionenaustausch. ....	127
Abbildung 93: Laborknetzer „Thermo Haake Rheocord PolyLab 300p System“ zur Lösungsmittelfreier Herstellung von Mischungen mit Brombutylkautschuk (BIIR). ....	132
Abbildung 94: Heißpresse FONTIJNE HOLLAND TABLE PRESS Mod.: TP 1000 .....	133
Abbildung 95: Probenschneidevorrichtung für die Selbstheilungsexperimente nach Methode 2. ....	134
 Abbildung A 1: Vergleich der DSC Kurven von C2c beim Aufheizen bis 150 °C (gestrichelte Linie) und bis 250 °C (durchgezogene Linie). ....	XXXI
Abbildung A 2: Vollständiges MALDI-TOF Spektrum von C2a. ....	XXXII
Abbildung A 3: Zug-Dehnungskurven der geheilten Proben nach Konzept 1, welche als Grundlage für die Berechnung der Heilungsraten verwendet wurden. ....	XXXIV
Abbildung A 4: Maximale Dehnung der Proben R-C1b-1-P1, R-C1b-2-P1 und R-C1b-3-P1 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen für unterschiedliche Zustände: (U) unbehandelt, (L) nach 2 Monate Lagerung und (LFP) nach dem Umfällen der gelagerten Proben. ....	XXXVI
Abbildung A 5: DSC-Ergebnisse des Abkühlens der ionisch modifizierten BIIR-Proben nach Konzept 3. ....	XXXVIII
Abbildung A 6: Zug-Dehnungskurven in Abhängigkeit des Pflöpfungsgrades der mit 1-Nonylimidazol modifizierten Proben. ....	XXXIX
Abbildung A 7: Einfluss der Zumischung von PIF auf die Bruchdehnung der ionisch modifizierten BIIR-Proben nach Konzept 3. ....	XXXIX

### Tabellen:

Tabelle 1: Anwendung und Eigenschaften von BIIR- und CIIR-Elastomeren. [98] .....	30
Tabelle 2: Daten zum Brombutylkautschuk X2 aus dem Sicherheitsdatenblatt von LANXESS® .....	37
Tabelle 3: Zusammensetzung des BIIR berechnet aus dem <sup>1</sup> H-NMR Spektrum im Vergleich zu den Angaben von LANXESS. ....	39
Tabelle 4: Übersicht der Zusammensetzung und der thermischen Kennwerte der Proben der A-Serie .....	47
Tabelle 5: Löslichkeit verschiedener Polymere in gängigen Lösungsmitteln .....	48
Tabelle 6: Glasübergangstemperaturen und Löslichkeit von polyionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge. ....	50
Tabelle 7: Löslichkeit und Glasübergangstemperaturen der polyionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Gegenionen. ....	51

Tabelle 8: Molmassen und Polydispersitätsindex der synthetisierten Polymere aus den GPC-Messungen. ....	54
Tabelle 9: Übersicht über die Zusammensetzung der Polymere der B-Serie und deren thermischen Kennwerte. ....	56
Tabelle 10: Löslichkeit der Polymere der B-Serie.....	57
Tabelle 11: Zusammensetzung der 1-Halogenalkylimidzole und deren Löslichkeit .....	59
Tabelle 12: Zusammensetzung der polyionischen Flüssigkeiten mit Löslichkeit und Glasübergangstemperatur. ....	61
Tabelle 13: Quellungsgrad $Q_{eq}$ und Vernetzungsdichte nach Flory-Rehner verschiedener kovalent vernetzter BIIR Proben in Toluol und Chloroform. ....	77
Tabelle 14: Probenübersicht der untersuchten Mischungen nach Konzept 2.....	86
Tabelle 15: Pfropfungsgrad und durchschnittliche Pfropflänge vor und nach einer zweimonatigen Lagerung der Mischungen bei Raumtemperatur. ....	92
Tabelle 16: Zusammensetzung der unterschiedlichen modifizierten BIIR-Proben. ....	103
Tabelle 17: Zusammensetzung der Mischungen aus ionisch modifiziertem BIIR und PIF der A- und B-Serie. ....	109
Tabelle 18: Übersicht der verwendeten Materialien, deren Lieferer und deren Reinheit. ....	125
Tabelle 19: Allgemeine Parameter für die Herstellung der Mischungen. ....	133
Tabelle 20: Zusammensetzung der Mischungen mit Brombutylkautschuk. ....	133
Tabelle 21: Pressbedingungen der verschiedenen Kautschukmischungen .....	133
Tabelle 22: Rezept für die Schwefelvernetzung des BIIR. (phr = parts per hundred parts rubber) .....	135
Tabelle 23: Parameter der SEC-Untersuchungen.....	136
Tabelle 24: Kennwerte der Zug-Dehnungsexperimente nach DIN 53504/S2/200.....	138
 Tabelle A 1: Berechnete und experimentell bestimmte Molmassen für C2a aus den MALDI-TOF-Untersuchungen. ....	 XXXIII
Tabelle A 2: Kennwerte aus den Zugversuchen der Mischungen aus Konzept 1.....	XXXIV
Tabelle A 3: Kennwerte aus den Zugversuchen der Mischungen aus Konzept 2.....	XXXVI
Tabelle A 4: Kennwerte aus den Zugversuchen der Mischungen nach Konzept 3.....	XL

## **Schemata:**

Schema 1: Calcinerungsreaktion im „Opus caementitium“[18] .....	7
Schema 2: Allgemeiner Mechanismus einer Diels-Alder-Cykloaddition und deren Retro-Reaktion. A und B können, aber müssen nicht verbunden sein und C und D können beliebige andere (funktionelle) Gruppen darstellen.[6] .....	10
Schema 3: links: (a) Synthese des Vernetzers Bis-D <sub>4</sub> ; (b) anionische Ringöffnungspolymerisation zur Synthese eines dynamisch vernetzten PDMS-Netzwerkes. rechts: vorgeschlagener Mechanismus des dynamisch vernetzten Netzwerkes. Reprinted with permission from [31]. Copyright (2015) American Chemical Society. ....	11
Schema 4: Synthese des Boronsäureester-Netzwerkes über photoinitierte radikalische Thiol-En-Klick-Chemie. Reprinted with permission from [36]. Copyright (2015) American Chemical Society.....	11
Schema 5: Mechanismus der CuCl <sub>2</sub> katalysierten Metathese zwischen niedermolekularen Disulfidverbindungen. Reprinted with permission from [37] Copyright (2016) American Chemical Society.....	12
Schema 6: Strategie (links) und Struktur (rechts) der V- und H-förmigen Struktureinheiten für die supramolekulare Verbindung über Wasserstoffbrückenbindungen. [43].....	16
Schema 7: Von DuPont synthetisierte und vermarktete Ionomere mit selbstheilenden Eigenschaften. Surlyn: Copolymerisat aus Ethylen und dem Natriumsalz der Methacrylsäure; Nucrel: Copolymerisat aus Ethylen und Methacrylsäure. [27][10][9] .....	18

Schema 8: Umsetzung der hochverzweigten PEIs zu Harnstoff-funktionalisierten PEIs.[60] .....	22
Schema 9: (a) Synthese von mit Carbonsäure- und Aminogruppen funktionalisiertem Polybutadien. (b) Schematische Darstellung des Polymernetzwerkes mit reversibler und kovalenter Vernetzung. Reproduced from [61] with permission of The Royal Society of Chemistry.....	23
Schema 10: Synthese des sternförmigen Polymers mit vier Armen und Azidengruppen.[62] .....	24
Schema 11: Überblick an kürzlich veröffentlichten PIF. Reprinted from [70] Copyright (2011), with permission from Elsevier. ....	27
Schema 12: Struktur von Butylkautschuk (IIR) [98] .....	28
Schema 13: Möglichkeiten der Einbindung von Isopren während der Polymerisation.[100] .....	29
Schema 14: Halogenierung des IIR an den Isopreneinheiten am Beispiel von Brom. [98] .....	29
Schema 15: Isomere Strukturen der Doppelbindung der bromierten Isopreneinheiten. [98][107].....	30
Schema 16: Brombutyl-Isomere und Reaktionsprodukte nach Malmberg et al. Reprinted with permission from [109]. Copyright (2010) American Chemical Society. ....	31
Schema 17: Isomerisierungsstrategien von <i>exo</i> -Brombutyl zu <i>endo</i> -Brombutyl. Reprinted with permission from [109]. Copyright (2010) American Chemical Society. ....	31
Schema 18: Reaktionsprodukte eines nukleophilen Angriffs nach $S_N2$ und $S_N2'$ . Nachgezeichnet nach Reprinted (adapted) with permission from [114]. Copyright (1987) American Chemical Society. ....	32
Schema 19: N-Alkylierung von Alkylimidazol mit BIIR. [116] .....	33
Schema 20: Isomere Formen der bromierten Isopreneinheiten im BIIR. ....	38
Schema 21: Bruttoreaktionsgleichungen der Modifizierungen der A-Serie. ....	44
Schema 22: Resonanzhybriddarstellung von geladenen Imidazoleinheiten.....	46
Schema 23: Freie radikalische Polymerisation von Vinylimidazol zu Polyvinylimidazol. ....	54
Schema 24: Umsetzung der Imidazoleinheiten mit Bromalkanen zum Erhalt von polyionischen Flüssigkeiten. ....	55
Schema 25: Bruttoreaktionsgleichung für die Synthese von C1 ausgehend von einer Reaktion von Imidazol mit einem Dihalogenalkan.....	58
Schema 26: Aktivierung des Imidazol durch Deprotonierung mit Natriumamid.....	59
Schema 27: Bruttoreaktionsgleichung der Polymerisation der Verbindungen C1a-c mit und ohne Steuerung der Kettenlänge. ....	61
Schema 28: Bildung neutraler Reaktionsprodukte durch Dehydrierung und Hydrierung der Imidazoliumsalze .....	68
Schema 29: Kopplungsreaktion mit dem BIIR beispielhaft dargestellt mit den Polymeren der A-Serie. ....	73
Schema 30: Pfropfreaktion der PIF der C-Serie mit dem BIIR .....	85
Schema 31: Entstehende Reaktionsprodukte während des Formpressens der Mischungen R-C1b-1 ((1), (3), (5)), R-C1b-2 ((1), (3), (5)) und R-C1b-3 ((1),(2), (3),(4), (5),(6)), .....	87
Schema 32: Halogenaustauschreaktion in den Mischungen R-C1b-1-P1, R-C1b-2-P1 und R-C1b-3-P1. Ein Ionisch gebundenes Halogen kann mit einem kovalent gebundenen Halogen austauschen. ....	90
Schema 33: Ionischen Modifizierung des BIIR mit Alkylimidazolen nach Konzept 3. ....	101
Schema 34: UV-Aktivierung und Vernetzung von Benzophenon.[149] .....	123

---

## Literaturangaben

- [1] History.com Staff, "Challenger Disaster," *History.com, A+E Networks*, 2010. [Online]. Available: <http://www.history.com/topics/challenger-disaster>. [Accessed: 13-Sep-2016].
- [2] M. La Vone, "The Space Shuttle Challenger Disaster," *Space Safety Magazine*, 2014. [Online]. Available: <http://www.spacesafetymagazine.com/space-disasters/challenger-disaster/>. [Accessed: 13-Sep-2016].
- [3] J. Claybrook, "Statement of Joan Claybrook On Firestone Tire Defect and Ford Explorer Rollovers Before the Transportation Subcommittee United States Senate Committee on Appropriations," *Public Citizen*, 2000. [Online]. Available: [http://www.citizen.org/autosafety/article\\_redirect.cfm?ID=5413](http://www.citizen.org/autosafety/article_redirect.cfm?ID=5413). [Accessed: 13-Sep-2016].
- [4] S. R. White, B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, and N. R. Sottos, "Self-healing Polymers and Composites Capsules , circulatory systems and chemistry allow materials to fix themselves," *Am. Sci.*, vol. 99, no. 3, pp. 392–399, 2011.
- [5] Y. C. Yuan, T. Yin, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, "Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 238–250, 2008.
- [6] S. D. Bergman and F. Wudl, "Mendable polymers," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. October 2007, p. 41, 2008.
- [7] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, and L. Leibler, "Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly," *Nature*, vol. 451, no. 7181, pp. 977–80, 2008.
- [8] CNRS, "Next generation rubber with self-healing properties - CNRS Web site - CNRS," 2008. [Online]. Available: <http://www2.cnrs.fr/en/1124.htm>. [Accessed: 29-Sep-2016].
- [9] S. J. Kalista, "Self-Healing of Thermoplastic Poly ( Ethylene-co-Methacrylic Acid ) Copolymers Following Projectile Puncture," Virginia Polytechnic University, Master Thesis, 2003.
- [10] S. J. Kalista, J. R. Pflug, and R. J. Varley, "Effect of ionic content on ballistic self-healing in EMAA copolymers and ionomers," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 18, 2013.
- [11] S. J. Kalista and T. C. Ward, "Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers.," *J. R. Soc. Interface*, vol. 4, no. 13, pp. 405–11, Apr. 2007.
- [12] M. R. Kleczek, R. A. Whitney, A. J. Daugulis, and J. S. Parent, "Synthesis and characterization of thermoset imidazolium bromide ionomers," *React. Funct. Polym.*, vol. 106, pp. 69–75, Sep. 2016.
- [13] M. A. J. Faba, J. S. Parent, and R. A. Whitney, "Reactions of N-Alkylbenzaldimines with Brominated Poly(isobutylene-co-isoprene): New Delayed Onset Cure Chemistry," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 2, pp. 680–685, 2011.
- [14] J. M. Dakin, R. A. Whitney, and J. S. Parent, "Imidazolium Bromide Derivatives of Brominated Poly(isobutylene- co - para -methylstyrene): Synthesis of Peroxide-Curable Ionomeric Elastomers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 45, pp. 17527–17536, Nov. 2014.
- [15] A. Sallat, "Herstellung und Untersuchung von Mischungen aus Bromobutylkautschuk und polyionischen Flüssigkeiten – Möglichkeit zur Entwicklung neuer Elastomere mit selbstheilenden Eigenschaften ?," *Masterarbeit, TU Dresden*, 2014.
- [16] "Duden - Die deutsche Rechtschreibung / auf der Grundlage der aktuellen amtlichen

- Rechtschreibregeln." Dudenverl., Berlin, 2013.
- [17] H.-O. Lamprecht, "Opus caementitium / Bautechnik der Römer." Beton-Verl., Düsseldorf, 1996.
  - [18] M. Wu, B. Johannesson, and M. Geiker, "A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material," *Constr. Build. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 571–583, Mar. 2012.
  - [19] D. Döhler, P. Michael, S. Neumann, and W. H. Binder, "Selbstheilende Polymere," *Chemie unserer Zeit*, pp. 90–101, 2015.
  - [20] S. R. White, B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, and N. R. Sottos, "Self-healing polymers and composites," *Am. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 392–399, 2011.
  - [21] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, and U. S. Schubert, "Self-healing materials," *Adv Mater*, vol. 22, no. 47, pp. 5424–5430, 2010.
  - [22] A. D. N. Celestine, N. R. Sottos, and S. R. White, "Autonomic healing of PMMA via microencapsulated solvent," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 69, pp. 241–248, 2015.
  - [23] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794–797, Feb. 2001.
  - [24] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, "Self-Healing Polymers and Composites," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 179–211, Jun. 2010.
  - [25] D. Y. Zhu, G. S. Cao, W. L. Qiu, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, "Self-healing polyvinyl chloride (PVC) based on microencapsulated nucleophilic thiol-click chemistry," *Polymer (Guildf.)*, vol. 69, pp. 1–9, 2015.
  - [26] P. Kritzer and B. Traber, "Selbstheilendes Elastomersystem," EP2105288 A1, US20090247694, 2008.
  - [27] A. Bras, J. Allgaier, W. Pyckhout-Hintzen, and W. Antonius, "Self-Healing Elastomers Using Supramolecular Approaches," *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, vol. 65, pp. 16–23, 2012.
  - [28] D. T. Everitt, R. Luterbacher, T. S. Coope, R. S. Trask, D. F. Wass, and I. P. Bond, "Optimisation of epoxy blends for use in extrinsic self-healing fibre-reinforced composites," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 69, pp. 283–292, 2014.
  - [29] R. P. Wool, "Self-healing materials: a review," *Soft Matter*, vol. 4, no. 3, p. 400, 2008.
  - [30] G. Williams, R. Trask, and I. Bond, "A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 6, pp. 1525–1532, 2007.
  - [31] W. Schmolke, N. Perner, and S. Seiffert, "Dynamically Cross-Linked Polydimethylsiloxane Networks with Ambient-temperature Self-Healing," *Macromolecules*, vol. 48, no. 24, pp. 8781–8788, 2015.
  - [32] Y. Higaki, H. Otsuka, and A. Takahara, "Dynamic Formation of Graft Polymers via Radical Crossover Reaction of Alkoxyamines," *Macromolecules*, vol. 37, no. 5, pp. 1696–1701, Mar. 2004.
  - [33] Y. Higaki, H. Otsuka, and A. Takahara, "A Thermodynamic Polymer Cross-Linking System Based on Radically Exchangeable Covalent Bonds," *Macromolecules*, vol. 39, no. 6, pp. 2121–2125, Mar. 2006.
  - [34] H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, Y. Amamoto, and A. Takahara, "Thermal Reorganization and

- Molecular Weight Control of Dynamic Covalent Polymers Containing Alkoxyamines in Their Main Chains," *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1429–1434, Mar. 2007.
- [35] K. Imato, A. Takahara, and H. Otsuka, "Self-Healing of a Cross-Linked Polymer with Dynamic Covalent Linkages at Mild Temperature and Evaluation at Macroscopic and Molecular Levels," *Macromolecules*, vol. 48, no. 16, pp. 5632–5639, 2015.
- [36] J. J. Cash, T. Kubo, A. P. Bapat, and B. S. Sumerlin, "Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters," *Macromolecules*, vol. 48, no. 7, pp. 2098–2106, 2015.
- [37] H. P. Xiang, H. J. Qian, Z. Y. Lu, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, "Crack healing and reclaiming of vulcanized rubber by triggering the rearrangement of inherent sulfur crosslinked networks," *Green Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 4315–4325, 2015.
- [38] H. P. Xiang, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, "Self-healing, Reshaping, and Recycling of Vulcanized Chloroprene Rubber: A Case Study of Multitask Cyclic Utilization of Cross-linked Polymer," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, p. acssuschemeng.6b00224, 2016.
- [39] V. Berl, M. Schmutz, M. J. Krische, R. G. Khoury, and J.-M. Lehn, "Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers Linked through Multiple Hydrogen-Bonding Arrays—Formation, Characterization, and Properties," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 8, no. 5, p. 1227, Mar. 2002.
- [40] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, and E. W. Meijer, "Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthron," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 874–878, Jun. 2000.
- [41] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. Folmer, J. H. Hirschberg, R. F. Lange, J. K. Lowe, and E. W. Meijer, "Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding," *Science*, vol. 278, no. 5343, pp. 1601–4, Nov. 1997.
- [42] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, and L. Leibler, "Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 24, pp. 7925–7936, Dec. 2008.
- [43] S. Chen, N. Mahmood, M. Beiner, and W. H. Binder, "Self-Healing Materials from V- and H-Shaped Supramolecular Architectures," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 35, pp. 10188–10192, 2015.
- [44] L. Leibler, "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 13, no. 6, pp. 1602–1617, Nov. 1980.
- [45] I. Duvdevani, P. K. Agarwal, and R. D. Lundberg, "Blends of EPDM and sulfonated ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber with polypropylene: Structure, physical, and rheological properties," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 8, pp. 499–506, Jun. 1982.
- [46] E. Helfand and Z. R. Wasserman, "Block Copolymer Theory. 5. Spherical Domains," *Macromolecules*, vol. 11, no. 5, pp. 960–966, Sep. 1978.
- [47] E. Helfand and Z. R. Wasserman, "Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation," *Macromolecules*, vol. 9, no. 6, pp. 879–888, Nov. 1976.
- [48] W. H. Binder, Ed., *Self-Healing Polymers*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [49] A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, "A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers," *Macromolecules*, vol. 23, no. 18, pp. 4098–4107, Sep. 1990.

- [50] A. Eisenberg, "Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach," *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 147–154, Mar. 1970.
- [51] I. Goodman, *Developments in block copolymers*. Applied Science, 1982.
- [52] H. Matsuura and A. Eisenberg, "Glass transitions of ethyl acrylate-based ionomers," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 14, no. 7, pp. 1201–1209, Jul. 1976.
- [53] R. B. Moore, D. Bittencourt, M. Gauthier, C. E. Williams, and A. Eisenberg, "Small-angle x-ray scattering investigations of ionomers with variable-length side chains," *Macromolecules*, vol. 24, no. 6, pp. 1376–1382, Nov. 1991.
- [54] C. L. Marx, J. A. Koutsy, and S. L. Cooper, "Morphology of butadiene-methacrylic acid copolymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 167–171, Mar. 1971.
- [55] P. S. L. Center, "Ionomers," *Webpage*, 2016. [Online]. Available: <http://pslc.ws/macrog/ionomer.htm>. [Accessed: 02-Sep-2016].
- [56] M. A. Aboudzadeh, M. E. Muñoz, A. Santamaría, R. Marcilla, and D. Mecerreyes, "Facile synthesis of supramolecular ionic polymers that combine unique rheological, ionic conductivity, and self-healing properties," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 4, pp. 314–318, 2012.
- [57] R. K. Bose, N. Hohlbein, S. J. Garcia, A. M. Schmidt, and S. van der Zwaag, "Connecting supramolecular bond lifetime and network mobility for scratch healing in poly(butyl acrylate) ionomers containing sodium, zinc and cobalt," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 1697–704, 2015.
- [58] N. Hohlbein, A. Shaaban, and A. M. Schmidt, "Remote-controlled activation of self-healing behavior in magneto-responsive ionomeric composites," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 69, pp. 301–309, 2015.
- [59] R. K. Bose, N. Hohlbein, S. J. Garcia, A. M. Schmidt, and S. van der Zwaag, "Relationship between the network dynamics, supramolecular relaxation time and healing kinetics of cobalt poly(butyl acrylate) ionomers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 69, pp. 228–232, Jul. 2015.
- [60] A. C. Schüssele, F. Nübling, Y. Thomann, O. Carstensen, G. Bauer, T. Speck, and R. Mülhaupt, "Self-Healing Rubbers Based on NBR Blends with Hyperbranched Polyethylenimines," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 297, no. 5, pp. 411–419, May 2012.
- [61] D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B. Cheng, H. Shen, N. Zhao, and J. Xu, "Intelligent rubber with tailored properties for self-healing and shape memory," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 24, pp. 12864–12872, 2015.
- [62] D. Döhler, H. Peterlik, and W. H. Binder, "A dual crosslinked self-healing system: Supramolecular and covalent network formation of four-arm star polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 69, pp. 264–273, Jul. 2015.
- [63] J. Yuan and M. Antonietti, "Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 7, pp. 1469–1482, 2011.
- [64] S.-C. Luo, S. Sun, A. R. Deorukhkar, J.-T. Lu, A. Bhattacharyya, and I. J. B. Lin, "Ionic liquids and ionic liquid crystals of vinyl functionalized imidazolium salts," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 1866–1873, 2011.
- [65] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida, "Photocurrent-Determining Processes in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Ionic Gel Electrolytes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 18, pp. 4374–4381, May 2003.



- 
- [66] P. Kubisa, "Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 20, pp. 4675–4683, Oct. 2005.
- [67] P. Kubisa, "Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 12, pp. 1333–1347, 2009.
- [68] D. Guzmán-Lucero, O. Olivares-Xometl, R. Martínez-Palou, N. V. Likhanova, M. A. Domínguez-Aguilar, and V. Garibay-Febles, "Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 12, pp. 7129–7140, Jun. 2011.
- [69] M. P. Scott, M. Rahman, and C. S. Brazel, "Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 10, pp. 1947–1953, 2003.
- [70] J. Yuan, D. Mecerreyes, and M. Antonietti, "Poly(ionic liquid)s: An update," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1009–1036, 2013.
- [71] H. L. Ricks-Laskoski and A. W. Snow, "Synthesis and Electric Field Actuation of an Ionic Liquid Polymer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 38, pp. 12402–12403, Sep. 2006.
- [72] A. S. Shaplov, R. Marcilla, and D. Mecerreyes, "Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s," *Electrochim. Acta*, vol. 175, pp. 18–34, 2015.
- [73] H. Ohno and K. Ito, "Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction," *Chem. Lett.*, vol. 27, no. 8, pp. 751–752, Aug. 1998.
- [74] S. Bellayer, J. W. Gilman, N. Eidelman, S. Bourbigot, X. Flambard, D. M. Fox, H. C. De Long, and P. C. Trulove, "Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 910–916, Jun. 2005.
- [75] J. Lu, F. Yan, and J. Texter, "Advanced applications of ionic liquids in polymer science," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 431–448, May 2009.
- [76] F. Yan and J. Texter, "Surfactant ionic liquid-based microemulsions for polymerization," *Chem. Commun.*, vol. 99, no. 25, p. 2696, 2006.
- [77] J. Yuan, C. Giordano, and M. Antonietti, "Ionic Liquid Monomers and Polymers as Precursors of Highly Conductive, Mesoporous, Graphitic Carbon Nanostructures," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 17, pp. 5003–5012, Sep. 2010.
- [78] J. Yuan, H. Schlaad, C. Giordano, and M. Antonietti, "Double hydrophilic diblock copolymers containing a poly(ionic liquid) segment: Controlled synthesis, solution property, and application as carbon precursor," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 4, pp. 772–781, Apr. 2011.
- [79] S. A. A. Rizvi and S. A. Shamsi, "Synthesis, Characterization, and Application of Chiral Ionic Liquids and Their Polymers in Micellar Electrokinetic Chromatography," *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 19, pp. 7061–7069, Oct. 2006.
- [80] F. Zhao, Y. Meng, and J. L. Anderson, "Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction," *J. Chromatogr. A*, vol. 1208, no. 1, pp. 1–9, 2008.
- [81] Y.-N. Hsieh, C.-H. Kuei, Y.-K. Chou, C.-C. Liu, K.-L. Leu, T.-H. Yang, M.-Y. Wang, and W.-Y. Ho, "Facile synthesis of polymerized ionic liquids with high thermal stability," *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, no. 28, pp. 3666–3669, Jul. 2010.
-

- [82] J. Tang, M. Radosz, and Y. Shen, "Poly(ionic liquid)s as Optically Transparent Microwave-Absorbing Materials," *Macromolecules*, vol. 41, no. 2, pp. 493–496, Jan. 2008.
- [83] S. Amajjahe and H. Ritter, "Anion complexation of vinylimidazolium salts and its influence on polymerization," *Macromolecules*, vol. 41, no. 3, pp. 716–718, 2008.
- [84] D. Batra, S. Seifert, and M. A. Firestone, "The effect of cation structure on the mesophase architecture of self-assembled and polymerized imidazolium-based ionic liquids," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 208, no. 13, pp. 1416–1427, 2007.
- [85] H. Chen, J. H. Choi, D. S. D. La Cruz, K. I. Winey, and Y. A. Elabd, "Polymerized ionic liquids: The effect of random copolymer composition on ion conduction," *Macromolecules*, vol. 42, no. 13, pp. 4809–4816, 2009.
- [86] H. Chen and Y. a Elabd, "Polymerized Ionic Liquids: Solution Properties and Electrospinning," *Macromolecules*, vol. 42, no. 9, pp. 3368–3373, May 2009.
- [87] S. Ding, H. Tang, M. Radosz, and Y. Shen, "Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylate tetrafluoroborate," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 5794–5801, 2004.
- [88] X. He, W. Yang, and X. Pei, "Preparation , Characterization , and Tunable Wettability of Poly ( ionic liquid ) Brushes via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization," *Society*, pp. 4615–4621, 2008.
- [89] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, and H. Ohno, "Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids," *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 5, pp. 1577–1582, 2004.
- [90] F. Yan and J. Texter, "Solvent-reversible poration in ionic liquid copolymers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 14, pp. 2440–2443, 2007.
- [91] J. Yang, W. Sun, W. Lin, and Z. Shen, "Synthesis and magnetic properties of comb-like copolymeric complexes based on thiazole ring and ionic liquid," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 15, pp. 5123–5132, Aug. 2008.
- [92] H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, and Y. Shen, "Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 7, pp. 1432–1443, 2005.
- [93] R. Marcilla, J. A. Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, and D. Mecerreyes, "Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 208–212, 2004.
- [94] R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J. A. Pomposo, and D. Mecerreyes, "Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 2, pp. 299–304, 2005.
- [95] M. Tokuda, T. Shindo, T. Suzuki, and H. Minami, "Preparation of poly(ionic liquid) composite particles and function modification with anion exchange," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 37, pp. 31574–31579, 2016.
- [96] Y. Yang, N. Sun, P. Sun, and L. Zheng, "Effect of the bis-imidazolium-based poly(ionic liquid) on the microstructure and the properties of AAEMs based on polyvinyl alcohol," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 30, pp. 25311–25318, 2016.

- 
- [97] M. Otto and M. Müller-Conradi, "Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen aus Isobutylen," DE 19311042157D 19310726, 1931.
- [98] F. Röthemeyer and F. Sommer, *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2013.
- [99] J. P. Kennedy, *Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory*. New York: Wiley, 1975.
- [100] J. L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, and J. P. Cross, "Incorporation of Isoprene in Isobutylene/Isoprene Copolymers: NMR Identification of Branching in Butyl Rubber," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 3290–3300, 1995.
- [101] C. Y. Chu and R. Vukov, "Determination of the Structure of Butyl Rubber by NMR Spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 18, pp. 1423–1430, 1985.
- [102] R. T. Morrissey, "Method for Preparing Brominated Iso-Olefin-Oolyolefin Interpolymers Derivatives," US-2,816,098, 1957.
- [103] R. A. Crawford and R. T. Morrissey, "Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same," US-2,631,984, 1953.
- [104] R. T. Morrissey, "Butyl-Type Polymers Containing Bromine," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 1562–1569, 1955.
- [105] F. P. Baldwin and R. M. Thomas, "Process of chlorinating butyl rubber and vulcanizing the chlorinated product," US-2,964,489, 1960.
- [106] R. Vukov, "Halogenation of butyl rubber - a model compound approach," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 275–283, 1984.
- [107] J. Walker, R. H. Jones, and G. Feniak, "Brominated butyl rubber. Part I. Properties," *Rubber Age*, vol. 108, no. 8, pp. 33–39, 1976.
- [108] C. Y. Chu, K. N. Watson, and R. Vukov, "Determination of the Structure of Chlorobutyl and Bromobutyl Rubber by NMR Spectroscopy.pdf," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 60, pp. 636–646, 1987.
- [109] S. M. Malmberg, J. S. Parent, D. A. Pratt, and R. A. Whitney, "Isomerization and Elimination Reactions of Brominated Poly(isobutylene- co -isoprene)," *Macromolecules*, vol. 43, no. 20, pp. 8456–8461, Oct. 2010.
- [110] D. M. Cheng, I. J. Gardner, H. C. Wang, C. B. Frederick, and A. H. Dekmezian, "Spectroscopic Studies of the Structures of Butyl and Bromobutyl Rubbers," *Am. Chem. Soc. Rubber Div.*, pp. 265–275, 1989.
- [111] J. S. Parent, D. J. Thom, G. White, R. A. Whitney, and W. Hopkins, "Thermal stability of brominated poly(isobutylene-co-isoprene)," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 39, no. 12, pp. 2019–2026, Jun. 2001.
- [112] P. B. D. de la Mare and C. A. Vernon, "The kinetics and mechanisms of nucleophilic displacements in allylic systems. Part IV. The reaction of 1 : 1-dimethylallyl chloride with the thiophenoxide ion," *J. Chem. Soc.*, no. 0, p. 3555, 1953.
- [113] P. B. D. de la Mare and C. A. Vernon, "The kinetics and mechanisms of nucleophilic displacements in allylic systems. Part VII. Solvent effects in the reactions of the dichloropropenes and related compounds," *J. Chem. Soc.*, no. 0, p. 3679, 1954.
-

- [114] F. G. Bordwell, A. H. Clemens, and J. P. Cheng, "Reactions of 9-substituted fluorenyl carbanions with allyl chlorides by SN2 and SN2' mechanisms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 6, pp. 1773–1782, Mar. 1987.
- [115] J. S. Parent, A. M. J. Porter, M. R. Kleczek, and R. A. Whitney, "Imidazolium bromide derivatives of poly(isobutylene-co-isoprene): A new class of elastomeric ionomers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 24, pp. 5410–5418, Nov. 2011.
- [116] A. M. J. Porter, "Imidazolium Ionomer Derivatives of Poly(isobutylene-co-isoprene)," 2010.
- [117] J. S. Parent, S. M. Malmberg, and R. A. Whitney, "Auto-catalytic chemistry for the solvent-free synthesis of isobutylene-rich ionomers," *Green Chem.*, vol. 13, no. 10, p. 2818, 2011.
- [118] J. R. McNeish, J. S. Parent, and R. A. Whitney, "Halogenated poly(isobutylene-co-isoprene): influence of halogen leaving-group and polymer microstructure on chemical reactivity," *Can. J. Chem.*, vol. 91, no. 6, pp. 420–427, Jun. 2013.
- [119] J. M. Brown, "Metallic stearates," pp. 9–10, 2010.
- [120] J. Wu, G. Huang, Q. Pan, J. Zheng, Y. Zhu, and B. Wang, "An investigation on the molecular mobility through the glass transition of chlorinated butyl rubber," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 26, pp. 7653–7659, Dec. 2007.
- [121] E. Munch, J. Pelletier, and B. Sixou, "Characterization of the Drastic Increase in Molecular Mobility," vol. 207801, no. November, pp. 1–4, 2006.
- [122] A. Omayu, T. Ueno, and A. Matsumoto, "The role of intermolecular hydrogen bonding on thermal properties of maleimide-isobutene alternating copolymers with polar groups," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, no. 14, pp. 1503–1514, 2008.
- [123] N. Mehta and A. Phillips, "Maleamic and citraconamic acids, methyl esters, and imides," *J. Org. Chem.*, vol. 25, no. 10, pp. 1012–1015, 1960.
- [124] S. Boye, D. Appelhans, V. Boyko, S. Zschoche, H. Komber, P. Friedel, P. Formanek, A. Janke, B. I. Voit, and A. Lederer, "PH-triggered aggregate shape of different generations lysine-dendronized maleimide copolymers with maltose shell," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 12, pp. 4222–4235, 2012.
- [125] D. Appelhans, Z.-G. Wang, S. Zschoche, R.-C. Zhuang, L. Häussler, P. Friedel, F. Simon, D. Jehnichen, K. Grundke, K.-J. Eichhorn, H. Komber, and B. Voit, "Bulk and Surface Properties of Maleimide Copolymers: Effect of Fluorinated Side Chains," *Macromolecules*, vol. 38, no. 5, pp. 1655–1664, Mar. 2005.
- [126] M. Y. Sen and J. E. Puskas, "Green polymer chemistry: Telechelic poly(ethylene glycol)s via enzymatic catalysis," *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 487–488, 2008.
- [127] C. Appiah, J. Akbarzadeh, A. Stojanovic-Marinow, H. Peterlik, and W. H. Binder, "Hierarchically Mesostructured Polyisobutylene-Based Ionic Liquids," *Macromol. Rapid Commun.*, p. n/a-n/a, 2016.
- [128] "The HPLC Solvent Guide. Second Edition By Paul C. Sadek (Access Business Group, Ada, Michigan and Analytical Consulting Laboratories, Kentwood, Michigan). Wiley-Interscience: New York. 2002. xx + 644 pp. \$99.95. ISBN: 0-471-41138-8," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 35, pp. 10627–10627, Sep. 2002.
- [129] R. Marcilla, M. Sanchez-Paniagua, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, E. Ochoteco, H. Grande, and

- D. Mecerreyes, "Synthesis and characterization of new polymeric ionic liquid microgels," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 13, pp. 3958–3965, Jul. 2006.
- [130] L. Weng, J.-J. Yan, H.-L. Xie, G.-Q. Zhong, S.-Q. Zhu, H.-L. Zhang, and E.-Q. Chen, "Design, synthesis, and self-assembly manipulating of polymerized ionic liquids contained imidazolium based on 'Jacketing' effect," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 51, no. 9, pp. 1912–1923, May 2013.
- [131] M. Suckow, S. Zschoche, G. Heinrich, B. Voit, and F. Böhme, "New reactive poly(ionic liquid)s synthesized by polymer analogous conversion of maleic anhydride containing polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 96, pp. 20–25, 2016.
- [132] F. Böhme, M. Suckow, and S. Zschoche, "POLYMERE MIT IONISCHEN UND REAKTIVEN GRUPPIERUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG," DE 10 2013 217 662 A1, 2015.
- [133] M. Andersson, O. Hansson, L. Ohrstrom, A. Idstrom, and M. Nyden, "Vinylimidazole copolymers: coordination chemistry, solubility, and cross-linking as function of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> complexation," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 12, pp. 1361–1372, 2011.
- [134] J. Michael H. Allen, S. T. Hemp, A. E. Smith, and T. E. Long, "Controlled Radical Polymerization of 4-Vinylimidazole," 2012.
- [135] A. S. Amarasera and P. Shanbhag, "Synthesis and characterization of polymeric ionic liquid poly(imidazolium chloride-1,3-diylbutane-1,4-diyl)," *Polym. Bull.*, vol. 67, no. 4, pp. 623–629, Nov. 2011.
- [136] P. J. A. Madeira and M. H. Florêncio, "Flavonoid-matrix cluster ions in MALDI mass spectrometry," *J. Mass Spectrom.*, vol. 44, no. 7, pp. 1105–1113, Jul. 2009.
- [137] J. Schiller, R. Süß, B. Fuchs, M. Müller, M. Petkovic, O. Zschörnig, and H. Waschipky, "The suitability of different DHB isomers as matrices for the MALDI-TOF MS analysis of phospholipids: Which isomer for what purpose?," *Eur. Biophys. J.*, vol. 36, no. 4–5, pp. 517–527, 2007.
- [138] R. Lambert, P. Coupillaud, A.-L. Wirotius, J. Vignolle, and D. Taton, "Imidazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s Featuring Acetate Counter Anions: Thermally Latent and Recyclable Precursors of Polymer-Supported N -Heterocyclic Carbenes for Organocatalysis," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 37, no. 14, pp. 1143–1149, Jul. 2016.
- [139] "According to SciFinder." CAS Registry Number 5794-62-7, Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2016 ACD/Labs).
- [140] F. Z. Erdemgil, S. Şanlı, N. Şanlı, G. Özkan, J. Barbosa, J. Guiteras, and J. L. Beltrán, "Determination of pKa values of some hydroxylated benzoic acids in methanol-water binary mixtures by LC methodology and potentiometry," *Talanta*, vol. 72, no. 2, pp. 489–496, 2007.
- [141] P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures," *J. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 1, pp. 108–111, 1950.
- [142] S. G. Sathi, J. Y. Jang, K. Jeong, and C. Nah, "Thermally stable bromobutyl rubber with a high crosslinking density based on a 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane curing agent," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 42, Nov. 2016.
- [143] N. Schaulsohn, "ASTM D412 Tensile Strength Properties of Rubber and Elastomers," 2011. [Online]. Available: <http://info.admet.com/specifications/bid/57067/ASTM-D412-Tensile-Strength-Properties-of-Rubber-and-Elastomers>. [Accessed: 20-Jul-2016].

- [144] D. Basu, "Role of zinc containing compounds in nitrile rubber based micro- and nanocomposites," Technische Universität Dresden, Dissertation, 2015.
- [145] D. Basu, A. Das, K. W. Stöckelhuber, D. Jehnichen, P. Formanek, E. Sarlin, J. Vuorinen, and G. Heinrich, "Evidence for an in Situ Developed Polymer Phase in Ionic Elastomers," *Macromolecules*, vol. 47, no. 10, pp. 3436–3450, May 2014.
- [146] A. Das, A. Sallat, F. Böhme, M. Suckow, D. Basu, S. Wiessner, K. W. Stöckelhuber, B. Voit, and G. Heinrich, "Ionic Modification Turns Commercial Rubber into a Self-Healing Material.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 37, pp. 20623–30, Sep. 2015.
- [147] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, and L. Leibler, "Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly.," *Nature*, vol. 451, no. 7181, pp. 977–80, Feb. 2008.
- [148] A. M. Grande, S. J. Garcia, and S. Van Der Zwaag, "On the interfacial healing of a supramolecular elastomer," *Polymer (Guildf)*, vol. 56, pp. 435–442, 2015.
- [149] P. Beines, "Synthese und Charakterisierung einer Hydrogelmatrix für die Multianalyt-Sensorik," JGU Mainz, Dissertation, 2007.
- [150] J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, and D. Taton, "Poly( N -heterocyclic-carbene)s and their CO<sub>2</sub> Adducts as Recyclable Polymer-Supported Organocatalysts for Benzoin Condensation and Transesterification Reactions," *Macromolecules*, vol. 44, no. 7, pp. 1900–1908, Apr. 2011.
- [151] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, and K. I. Goldberg, "NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist," *Organometallics*, vol. 29, no. 9, pp. 2176–2179, 2010.
- [152] I. Advanced Chemistry Development, "ACD/NMR Processor Academic Edition." ACD/Labs.
- [153] F. R. Sommer, "Kautschuktechnologie / Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte." Hanser, München ; Wien, 2006.
- [154] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe : Struktur - Eigenschaften - Anwendung ; mit 22 Tabellen*. Hanser, 1999.
- [155] D. M. Koenhen and C. A. Smolders, "The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with Other Physical Quantities," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 1163–1179, 1975.
- [156] G. M. Bristow and W. F. Watson, "Cohesive Energy Densities of Polymers," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, pp. 1731–1741, 1958.
- [157] X. Yuan, J. Wang, C. Wang, S. Gao, S. Guo, and Y. Zhang, "Influence of 1, 2-polybutadiene on properties of dicumyl peroxide cured brominated butyl rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43280, pp. 1–7, 2016.

## Anhang

### DSC-Untersuchung der C-Serie

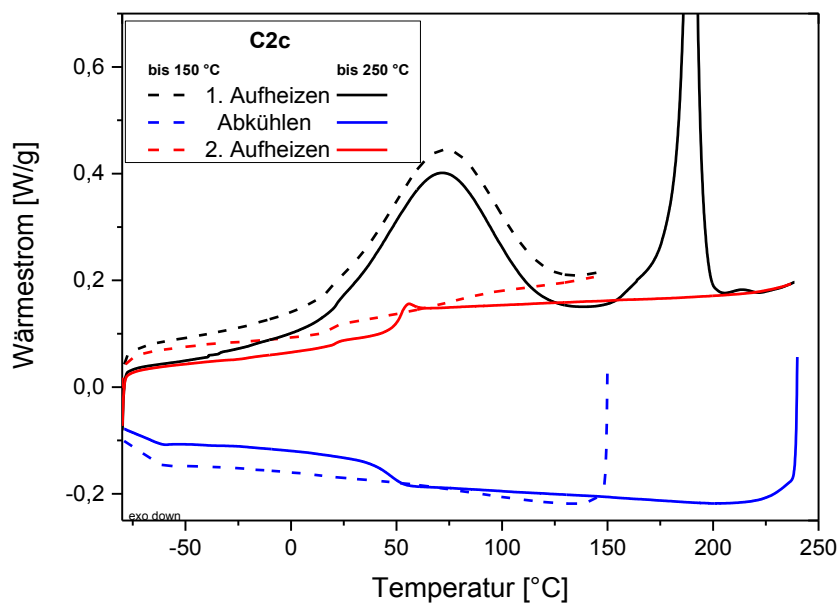


Abbildung A 1: Vergleich der DSC Kurven von C2c beim Aufheizen bis 150 °C (gestrichelte Linie) und bis 250 °C (durchgezogenen Linie).

In Abbildung A 1 sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen für die PIF **C2c** bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen aufgezeigt. Deutlich erkennbar ist ein Aufschmelzen der Probe bei knapp unter 200 °C.

MALDI-TOF Untersuchungen der C-Serie

In Abbildung A 2 ist das komplette Spektrum aus den MALDI-TOF Untersuchungen von **C2a** dargestellt. Aufgrund der Überlagerung ist nur der niedermolekulare Bereich des Spektrums auswertbar. (siehe Abschnitt 3.2.3.2)

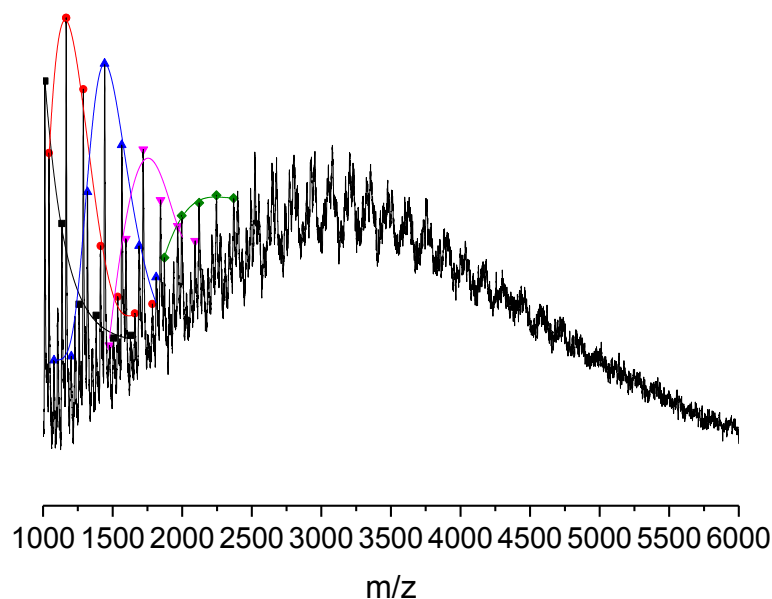
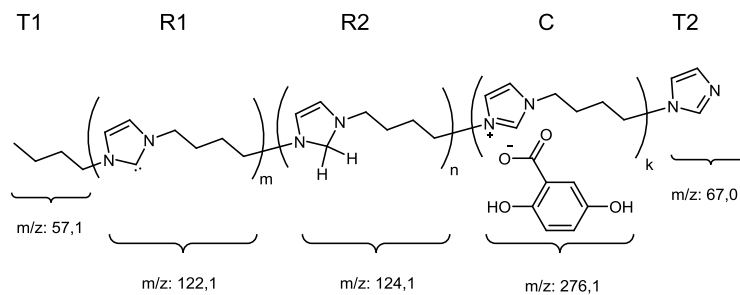


Abbildung A 2: Vollständiges MALDI-TOF Spektrum von C2a.

In Tabelle A 1 sind die berechneten Peakpositionen, sowie die experimentell bestimmten und deren Abweichung voneinander für **C2a** mit unsymmetrischen Kettenenden angegeben. Die Abweichung der experimentell bestimmten und berechneten Werte liegt im Bereich von  $\pm 4,8$  Da und ist damit relativ groß. Eine Ursache für die Abweichungen wird in der schlechten Auflösung des Spektrums gesehen. Außerdem können systematische Abweichen auftreten, wenn die vermuteten neutralen Wiederholeinheiten R1 und R2 nicht im Verhältnis 1:1 vorliegen. Weiterhin ist auch eine Komplexierung mit der chinoiden Form des DHBs vorstellbar, was ebenfalls leicht Verschiebungen der Peakpositionen zur Folge hätte.



Tabelle A 1: Berechnete und experimentell bestimmte Molmassen für C2a aus den MALDI-TOF-Untersuchungen.



$$M_P = M_{T1,2} + (m+n) M_R + k M_C$$

Berechnung				experimentelle Werte [Da]	$\Delta$ (experimentelle Werte–berechnete Werte) [Da]
k	(m+n)	$M_{T1,2} + (m+n) M_R$ [Da]	$M_{T1,2} + (m+n) M_R + k M_C$ [Da]		
1	5	739,6	1015,7	1013,2	-2,5
	6	862,7	1138,8	1136,1	-2,7
	7	985,8	1261,9	1258,4	-3,5
	8	1108,9	1385	1381,7	-3,3
	9	1232	1508,1	1505,8	-2,3
	10	1355,1	1631,2	1627,7	-3,5
2	3	493,4	1045,6	1042,4	-3,2
	4	616,5	1168,7	1166	-2,7
	5	739,6	1291,8	1289,6	-2,2
	6	862,7	1414,9	1413,7	-1,2
	7	985,8	1538	1536,9	-1,1
	8	1108,9	1661,1	1659,8	-1,3
	9	1232	1784,2	1785,9	1,7
3	1	247,2	1075,5	1078,6	3,1
	2	370,3	1198,6	1203,4	4,8
	3	493,4	1321,7	1319	-2,7
	4	616,5	1444,8	1442,6	-2,2
	5	739,6	1567,9	1565,8	-2,1
	6	862,7	1691	1690,4	-0,6
	7	985,8	1814,1	1812,7	-1,4
4	2	370,3	1474,7	1476,9	2,2
	3	493,4	1597,8	1594,8	-3
	4	616,5	1720,9	1720,5	-0,4
	5	739,6	1844	1845	1
	6	862,7	1967,1	1968,4	1,3
	7	985,8	2090,2	2093,4	3,2
	8	1108,9	2213,3	2213,5	0,2
5	2	370,3	1750,8	1752,2	1,4
	3	493,4	1873,9	1871,7	-2,2
	4	616,5	1997	1996,9	-0,1
	5	739,6	2120,1	2122,2	2,1
	6	862,7	2243,2	2246,5	3,3
	7	985,8	2366,3	2369,3	3

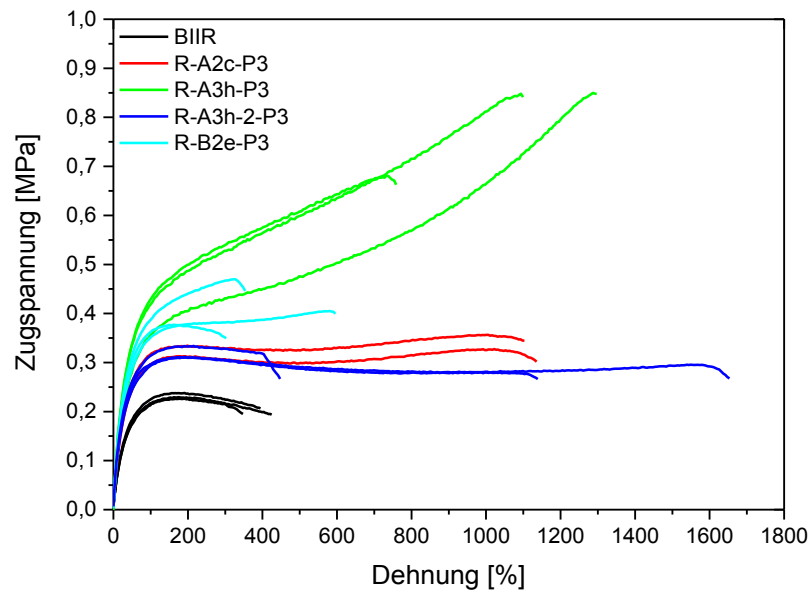
Zug-Dehnungskurven der geheilten Proben nach Konzept 1

Abbildung A 3: Zug-Dehnungskurven der geheilten Proben nach Konzept 1, welche als Grundlage für die Berechnung der Heilungsraten verwendet wurden.

In Abbildung A 3 sind die Zug-Dehnungskurven der geheilten Proben der Mischungen nach Konzept 1 dargestellt. Durch die manuelle Zusammenführung der zerschnittenen Probenhälften ergeben sich teils deutliche Abweichungen innerhalb einer Mischung. Die Reproduzierbarkeit der mit dieser Methode durchgeführten Heilungsexperimente (siehe Abschnitt 5.6.4) war nur bedingt gegeben.

Tabelle A 2: Kennwerte aus den Zugversuchen der Mischungen aus Konzept 1.

Zugversuche – unbehandelte Proben						
Probe	BIIR		schwefelvernetzter BIIR		R-A2c-P3	
Kennwerte	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
Wert 1	0,13	1060	8,36	960	0,43	1460
Wert 2	0,11	1810	7,49	950	0,48	1260
Wert 3	0,15	1280	5,20	870	0,45	1310
Durchschnitt	0,13	1380	7,02	927	0,45	1340
Standardabweichung	0,02	390	1,64	50	0,03	100
Zugversuche – Lagerung für zwei Monate						
Probe	R-A3h-P3		R-A3h-2-P3		R-B2e-P3	
Kennwerte	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
Wert 1	1,18	2000	0,35	1590	0,71	1210
Wert 2	1,17	1900	0,33	1380	0,68	1280

Wert 3	1,13	1480	0,34	1410	0,70	1400
Durchschnitt	1,16	1800	0,34	1460	0,70	1300
Standard- abweichung	0,03	280	0,01	110	0,02	100
<b>Zugversuche – geheilte Proben</b>						
Probe	<b>BIIR</b>		<b>R-A2c-P3</b>		<b>R-A3h-P3</b>	
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
Wert 1	0,19	430	0,36	1000	0,85	1290
Wert 2	0,21	400	0,33	1020	0,85	1090
Wert 3	0,20	350	-	-	0,68	730
Durchschnitt	0,20	390	0,34	1010	0,79	1040
Standard- abweichung	0,01	40	0,02	20	0,10	280
<b>Zugversuche – geheilte Proben</b>						
Probe	<b>R-A3h-2-P3</b>		<b>R-B2e-P3</b>			
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]		
Wert 1	0,28	990	0,47	310		
Wert 2	0,32	400	0,41	580		
Wert 3	0,30	1550	0,35	300		
Durchschnitt	0,30	980	0,41	400		
Standard- abweichung	0,02	580	0,06	160		

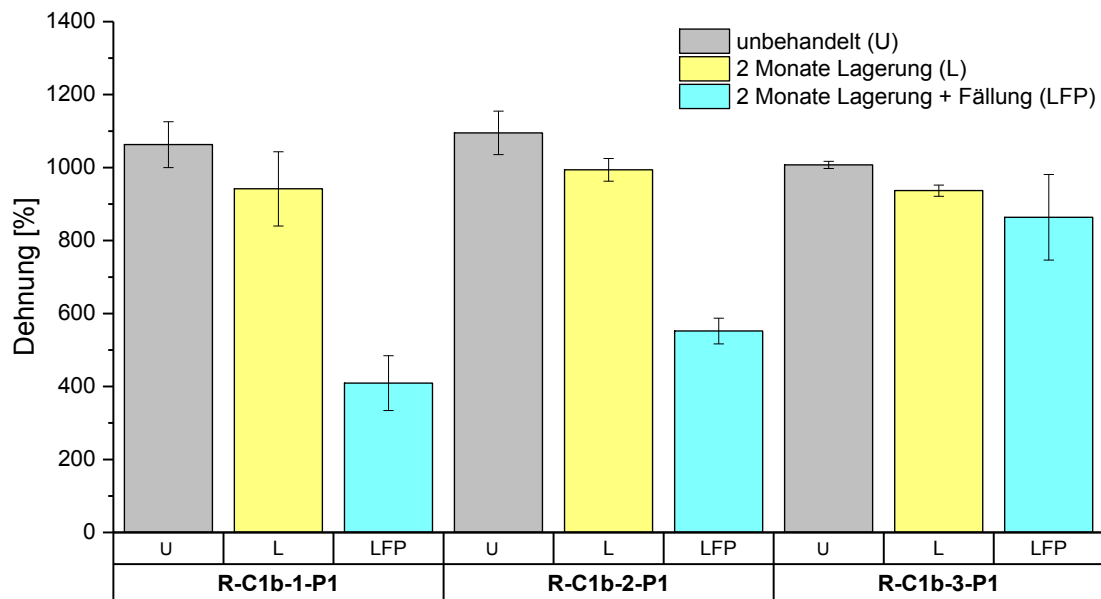
Zug-Dehnungskurven für Proben nach Konzept 2

Abbildung A 4: Maximale Dehnung der Proben R-C1b-1-P1, R-C1b-2-P1 und R-C1b-3-P1 aus dem Mittelwert von zwei bis fünf Zugversuchen für unterschiedliche Zustände: (U) unbehandelt, (L) nach 2 Monate Lagerung und (LFP) nach dem Umfällen der gelagerten Proben.

In Abbildung A 4 sind die Bruchdehnungen der Mischungen **R-C1b-1-P1**, **R-C1b-2-P1** und **R-C1b-3-P1** direkt nach dem Pressen (U), nach Lagerung (L) und nach Lagerung mit anschließender Fällung (LFP) dargestellt. Die Bruchdehnungen nach der Lagerung sind nur leicht verringert. Das ist auf die erhöhte mechanische Stabilität der Mischungen zurückzuführen. Erst nach der Fällung der ungepfropften Spezies ist ein Einbruch der Bruchdehnung zu beobachten.

Tabelle A 3: Kennwerte aus den Zugversuchen der Mischungen aus Konzept 2.

Zugversuche – unbehandelte Proben						
Probe	R-C1b-1-P1		R-C1b-2-P1		R-C1b-3-P1	
Kennwerte	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
Wert 1	3,37	1150	3,98	1080	8,03	1020
Wert 2	2,20	1070	4,89	1130	7,08	1010
Wert 3	1,72	1000	4,28	1090	7,53	1020
Wert 4	2,23	1040	4,83	1150	6,49	1000
Wert 5	-	-	-	-	6,70	1000
Durchschnitt	2,38	1060	4,50	1110	7,17	1010
Standardabweichung	0,70	60	0,44	30	0,62	10
Zugversuche – Lagerung für zwei Monate						
Probe	R-C1b-1-P1 (L)		R-C1b-2-P1 (L)		R-C1b-3-P1 (L)	
Kennwerte	Bruchspannung	Bruchdehnung	Bruchspannung	Bruchdehnung	Bruchspannung	Bruchdehnung

	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]
Wert 1	3,20	1040	7,55	990	13,68	940
Wert 2	1,50	800	6,25	960	11,13	940
Wert 3	2,04	930	7,33	990	12,82	950
Wert 4	2,29	1000	9,84	1030	11,43	930
Wert 5	-	-	-	-	9,05	910
Durchschnitt	2,26	940	7,74	990	11,62	940
Standard- abweichung	0,71	100	1,51	30	1,77	20
<b>Zugversuche – Lagerung für zwei Monate und anschließende Fällung</b>						
Probe	<b>R-C1b-1-P1 (LFP)</b>		<b>R-C1b-2-P1 (LFP)</b>		<b>R-C1b-3-P1 (LFP)</b>	
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
Wert 1	1,35	360	1,42	580	3,24	760
Wert 2	0,98	460	1,81	530	3,21	840
Wert 3	-	-	-	-	3,47	990
Durchschnitt	1,16	410	1,61	550	3,31	860
Standard- abweichung	0,26	80	0,28	40	0,14	120
<b>Zugversuche – unbehandelte Proben</b>			<b>Zugversuche – geheilte Proben</b>			
Probe	<b>R-C1c-P3</b>		<b>R-C1c-P3</b>		<b>R-C1b-2-P1</b>	
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
Wert 1	1,77	1030	0,49	260	0,74	310
Wert 2	1,37	920	0,55	230	0,61	240
Wert 3	1,72	970	0,50	230	-	-
Durchschnitt	1,62	970	0,51	240	0,67	270
Standard- abweichung	0,22	60	0,03	20	0,10	50

## Thermische Untersuchung an Proben nach Konzept 3

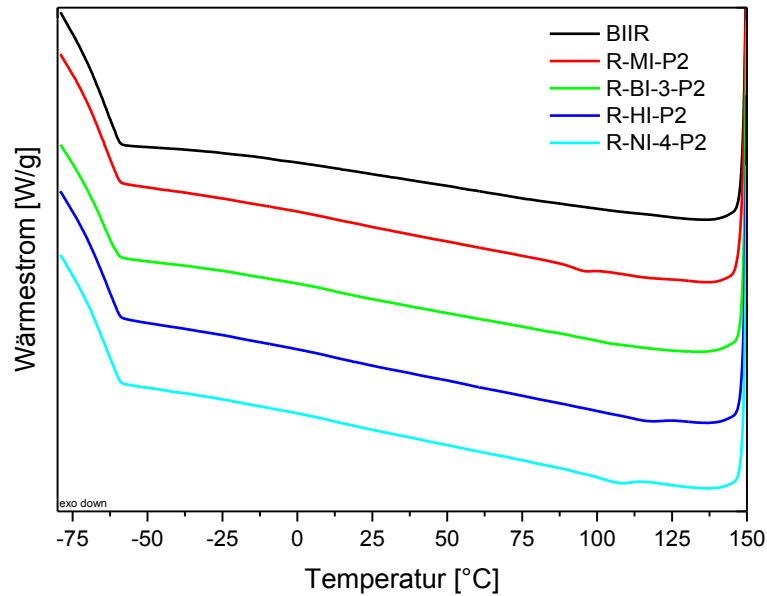


Abbildung A 5: DSC-Ergebnisse des Abkühlens der ionisch modifizierten BIIR-Proben nach Konzept 3.

In Abbildung A 5 sind die DSC-Abkühlkurven der ionisch modifizierten BIIR-Proben nach Konzept 3 aufgezeigt. Neben der Glasübergangstemperatur des BIIR bei -64 °C sind für die Proben schwache thermische Übergänge um 100 °C zu beobachten. Diese stammen möglicherweise von einem Clusterübergang, da der unbehandelte BIIR keine thermischen Übergänge in diesem Bereich aufweist.

### Zug-Dehnungskurven für Proben nach Konzept 3

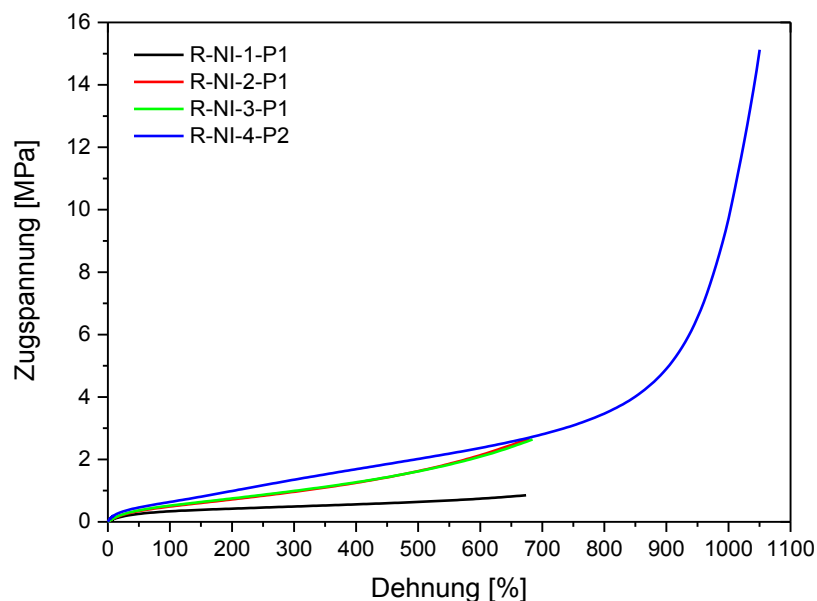


Abbildung A 6: Zug-Dehnungskurven in Abhängigkeit des Pfropfungsgrades der mit 1-Nonylimidazol modifizierten Proben.

In Abbildung A 6 sind die Zug-Dehnungskurven von mit 1-Nonylimidazol modifizierten BIIR mit unterschiedlichen Pfropfungsgraden dargestellt. Zu erkennen ist, dass nur die Probe R-NI-4-P2 mit einem Pfropfungsgrad von >95 % die typische Kaltverfestigung aufweist. In den anderen Proben ist vermutlich die Konzentration der ionischen Gruppen zu gering.

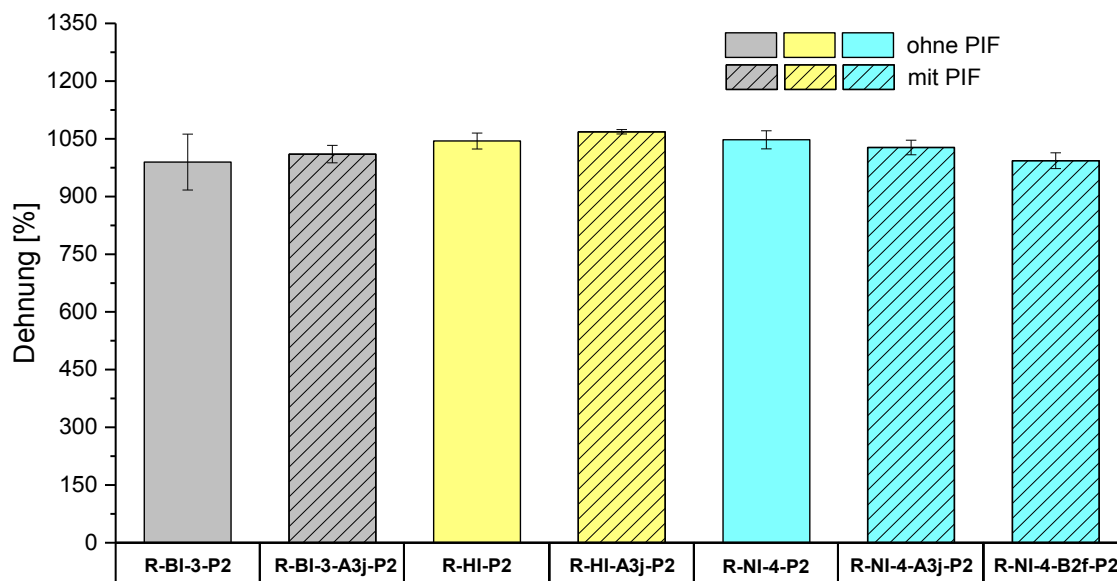


Abbildung A 7: Einfluss der Zumischung von PIF auf die Bruchdehnung der ionisch modifizierten BIIR-Proben nach Konzept 3.

Abbildung A 7 zeigt den Einfluss der Zumischung von PIF zu den ionisch modifizierten BIIR-Proben auf die Bruchdehnung bei Zugversuchen. Es ist keine signifikante Veränderung der Bruchdehnung durch die Anwesenheit der PIF in den Mischungen zu beobachten.

Tabelle A 4: Kennwerte aus den Zugversuchen der Mischungen nach Konzept 3.

Zugversuche – unbehandelte Proben						
Probe	R-MI-P2		R-BI-3-P2		R-HI-P2	
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
Wert 1	21,24	1020	15,87	1090	12,39	1070
Wert 2	15,06	960	13,20	1020	9,13	1030
Wert 3	14,46	950	11,26	1000	10,68	1040
Wert 4	18,25	1000	11,31	920	-	-
Wert 5	15,23	990	10,08	920	-	-
Durchschnitt	16,85	980	12,34	990	10,73	1040
Standard- abweichung	2,86	30	2,27	70	1,63	20
Zugversuche – unbehandelte Proben						
Probe	R-NI-1-P2		R-NI-2-P2		R-NI-3-P2	
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
Wert 1	1,10	620	2,67	680	1,96	590
Wert 2	1,33	920	2,16	620	2,64	680
Durchschnitt	1,22	770	2,42	650	2,30	630
Standard- abweichung	0,17	210	0,36	40	0,48	70
Zugversuche – unbehandelte Proben						
Probe	R-NI-4-P2		R-BI-1-P1		R-NI-B2f-P2	
Kennwerte	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
Wert 1	13,29	1060	9,92	920	10,84	1000
Wert 2	15,12	1050	13,35	950	11,77	1000
Wert 3	11,21	1060	8,36	910	12,11	1010
Wert 4	8,27	1010	-	-	9,58	960
Wert 5	11,02	1070	-	-	-	-
Durchschnitt	11,78	1050	10,54	930	11,07	990
Standard- abweichung	2,58	20	2,55	20	1,13	20
Zugversuche – unbehandelte Proben						
Probe	R-BI-A3j-P2		R-HI-A3j-P2		R-NI-A3j-P2	
Kennwerte	Bruch- spannung	Bruch- dehnung	Bruch- spannung	Bruch- dehnung	Bruch- spannung	Bruch- dehnung



	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]
Wert 1	15,47	1040	12,57	1080	8,22	1020
Wert 2	13,89	1010	12,74	1070	7,82	1010
Wert 3	12,90	990	12,95	1070	10,56	1050
Durchschnitt	14,08	1010	12,75	1070	8,87	1030
Standard-abweichung	1,30	20	0,19	10	1,48	20

### Zugversuche – geheilte Proben

Probe	R-MI-P2		R-BI-3-P2		R-HI-P2	
Kennwerte	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]
Wert 1	2,79	490	2,30	630	8,40	1020
Wert 2	1,40	220	2,19	590	4,30	960
Wert 3	4,57	770	5,36	910	11,03	1070
Wert 4	-	-	4,30	830	-	-
Wert 5	-	-	2,20	570	-	-
Wert 6	-	-	2,24	550	-	-
Durchschnitt	2,92	490	3,10	680	7,91	1020
Standard-abweichung	1,59	280	1,38	150	3,40	50

### Zugversuche – geheilte Proben

Probe	R-NI-4-P2		R-BI-A3j-P2		R-NI-B2f-P2	
Kennwerte	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]
Wert 1	3,24	820	1,21	290	2,06	610
Wert 2	6,37	970	1,45	270	2,72	700
Wert 3	10,71	1000	1,17	400	1,53	410
Wert 4	6,46	1000	-	-	2,16	550
Durchschnitt	6,70	950	1,27	320	2,12	570
Standard-abweichung	3,07	90	0,15	70	0,49	130

### Zugversuche – geheilte Proben

Probe	R-HI-A3j-P2		R-NI-A3j-P2		R-BI-3-P2 / 17 h bei 45 °C	
Kennwerte	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]	Bruch-spannung [MPa]	Bruch-dehnung [%]
Wert 1	1,88	590	2,00	690	2,01	460
Wert 2	2,43	770	1,63	560	1,57	390
Wert 3	4,11	920	2,60	790	-	-

Durchschnitt	2,81	760	2,08	680	1,79	430
Standard- abweichung	1,16	170	0,49	120	0,32	50
<b>Zugversuche – geheilte Proben</b>						
Probe	<b>R-BI-3-P2 / 1h bei 70 °C + 15 h bei 70 °C</b>					
Kennwerte	Bruchspannung [MPa]		Bruchdehnung [%]			
Wert 1	0,62		100			
Wert 2	0,70		140			
Durchschnitt	0,66		120			
Standard- abweichung	0,06		30			

## Publikationen

### Zeitschriften

M. Suckow, M. Roy, N. Singha, G. Heinrich B. Voit, F. Böhme; „Self-healing behavior of poly(ionic liquid) grafted bromobutyl rubber“, Manuskript in Bearbeitung, geplant für *Polymer Chemistry*

M. Suckow, M. Roy, K. Sahre, L. Häußler, N. Singha, B. Voit, F. Böhme; „Directional chain buildup of polymeric ionic liquids by AB step growth polymerization“, *Polymer*, eingereicht im Oktober.2016

M. Suckow, S. Zschoche, G. Heinrich, B. Voit, and F. Böhme, “New reactive poly(ionic liquid)s synthesized by polymer analogous conversion of maleic anhydride containing polymers,” *Polymer*, vol. 96, pp. 20–25, 2016

A. Das, A. Sallat, F. Böhme, M. Suckow, D. Basu, S. Wiessner, K. W. Stöckelhuber, B. Voit, and G. Heinrich, “Ionic Modification Turns Commercial Rubber into a Self-Healing Material.,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 37, pp. 20623–30, Sep. 2015

### Patentanmeldungen:

M. Suckow, S. Stein, V. Körber and E. Grohmann, „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Probekörpern für die Untersuchung selbstheilender Eigenschaften von Polymeren“, DE 10 2016 208 745.2, Anmeldung am 20.05.2016

F. Böhme, M. Suckow, and S. Zschoche, “Polymere mit ionischen und reaktiven Gruppierungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung“, DE 10 2013 217 662 A1, 2015

### Vorträge:

M. Suckow, F. Böhme, B. Voit; “Self-healing behavior of ionically modified bromobutyl rubber“, Meeting SPP 1568, 30.06. - 01.07.2016, Jena, Deutschland

M. Suckow, M. Roy, F. Böhme, G. Heinrich B. Voit; “Self-healing elastomers based on bromobutyl rubber with reversible interacting groups” PhD-Seminar, SPP 1568, 15. - 16.12.2015, Jena, Deutschland

M. Suckow, F. Böhme, G. Heinrich, B. Voit; “New self-healing materials based on mixtures of poly(ionic liquids) and bromobutylrubber“, FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SELF-HEALING MATERIALS (ICSHM), 22.-24. Juni 2015, Durham, North Carolina, USA

M. Suckow, F. Böhme, M. Roy, A. Sallat, S. Stein, G. Heinrich, B. Voit; “Self-healing elastomers based on bromobutyl rubber with reversible interacting groups” Kick-off meeting, SPP 1568, 23. - 24.03.2015, Jena, Deutschland

M. Suckow, F. Böhme, G. Heinrich B. Voit; "Self-healing elastomers based on bromobutyl rubber with reversible interacting groups" PhD-Seminar, SPP 1568, 11. - 12.12.2014, Jena, Deutschland

M. Suckow, F. Böhme, G. Heinrich, B. Voit; "Self-healing in dimensional stable rubbers", Dutch-German Symposium "Self Healing Materials", 30. 09. - 01.08.2013, Gouda/NL

M. Suckow, S. Banerjee, F. Böhme; „ Utilization of Non-covalent Interactions in Self-healing Rubbers “, 2nd Workshop "Self Healing Materials" , 05. - 06.04.2013, Weimar, Deutschland

Posterpräsentation:

M. Suckow, S. Stein, B. Voit, F. Böhme, „Self-healing concepts for Bromobutylrubber – Supramolecular bond formation by ionic interactions and hydrogen bonds“, 15<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion, 17.-20.04.2016, Meißen Deutschland

M. Suckow, F. Böhme, M. Roy, A. Sallat, S. Stein, G. Heinrich, B. Voit; "Self-healing elastomers based on bromobutyl rubber with reversible interacting groups" Kick-off meeting „SPP 1568“, 23. - 24.03.2015, Jena, Deutschland

M. Suckow, F. Böhme, G. Heinrich, B. Voit; "New Poly(ionic liquids) Based on Maleic Anhydride-Containing Polymers for Self-Healing Materials", Macromolecular Colloquium Freiburg, 25.-27. Februar, 2015, Freiburg, Deutschland

M. Suckow, F. Böhme, G. Heinrich, B. Voit; "New Poly(ionic liquids) Based on Maleic Anhydride-Containing Polymers for Self-Healing Materials", The 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO2014), 06.-11. Juli, 2014, Chiang Mai, Thailand

M. Suckow, F. Böhme, G. Heinrich B. Voit; „New poly(ionic liquids) based on maleic anhydride-containing polymers for self-healing materials“, Leibniz Doktorandenforum, 16.-18. Juli 2014, Berlin, Deutschland

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2013 bis September 2016 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt. Die Betreuung im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahrens wurde von Herrn Prof. Dr. Alexander Kaiser von der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (BTU; ehemals: Hochschule Lausitz (FH), University of Applied Sciences) übernommen.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 in geänderter Fassung vom 15.06.2011 und 18.06.2014 in vollem Umfang an.

Datum, Ort

Unterschrift